

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B01D 19/04, D21H 21/12, 17/09	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/44470 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. August 2000 (03.08.00)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00535</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Januar 2000 (25.01.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 03 546.6 29. Januar 1999 (29.01.99) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DYLLICK-BRENZINGER, Rainer [DE/DE]; Weinheimer Strasse 44, D-69469 Weinheim (DE). GUENTHER, Erhard [DE/DE]; Peter-Gärtner-Strasse 8, D-67454 Hassloch (DE). LORENCAK, Primož [SI/DE]; Göteborger Weg 37, D-67069 Ludwigshafen (DE). GLAS, Günther [DE/DE]; Auf der Höhe 12, D-67149 Meckenheim (DE). BONN, Johann [DE/DE]; Haardtstrasse 12, D-67258 Hessheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>	
<p>(54) Title: DEFOAMER AND/OR DEAREATOR ON THE BASIS OF OIL-IN-WATER DISPERSIONS</p> <p>(54) Bezeichnung: ENTSCHÄUMER UND/ODER ENTLÜFTER AUF DER BASIS VON ÖL-IN-WASSER-DISPERSIONEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a defoamer and/or deareator on the basis of oil-in-water dispersions which, in the hydrophobe oil-phase, contain 3-thiaalkane-1-oles, 3-thiaoxide-alkane-1-oles, 3-thiadioxide-alkane-1-oles, esters of the compounds mentioned or the mixtures thereof as defoaming and/or deairing compounds. The invention also relates to the use of 3-thiaalkane-1-oles, 3-thiaoxide-alkane-1-oles, 3-thiadioxide-alkane-1-oles, esters of the compounds mentioned or the mixtures thereof as defoamers and/or deareators.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, die in der hydrophoben Öl-Phase 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als entschäumend und/oder entlüftend wirksame Verbindungen enthalten sowie die Verwendung von 3-Thiaalkan-1-olen, 3-Thiaoxid-alkan-1-olen, 3-Thiadioxid-alkan-1-olen, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als Entschäumer und/oder Entlüfter.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, die in der hydrophoben Öl-Phase mindestens eine als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksame Verbindung und gegebenenfalls weitere Bestandteile enthalten.

Aus der EP-A-0 149 812 sind Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, die 0,05 bis 5 Gew.-% eines hochmolekularen, wasserlöslichen Homo- oder Copolymerisates von Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid oder Methacrylamid als Stabilisator enthalten. Die Ölphase der Emulsionen enthält beispielsweise als entschäumend wirkende Verbindungen einen C₁₂-C₂₆-Alkohol, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhalten werden und die gegebenenfalls noch alkoxyliert sind. Weitere entschäumend wirkende Substanzen sind beispielsweise Fettsäureester von C₁₂-C₂₂-Carbonsäuren mit einem 1- bis 3-wertigen C₁- bis C₁₈-Alkohol und/oder Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen. Der mittlere Teilchendurchmesser der Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsionen beträgt 0,5 bis 15 µm.

Aus der DE-A-30 01 387 sind wäßrige emulgatorhaltige Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, die höherschmelzende aliphatische Alkohole und bei Raumtemperatur flüssige Kohlenwasserstoffe enthalten. Die Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsionen kann gegebenenfalls noch weitere als Entschäumer wirkende Komponenten enthalten, z.B. höherschmelzende nichtaromatische Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren oder deren Derivate, wie beispielsweise Fettsäureester, Bienenwachs, Karnaubawachs, Japanwachs und Montanwachs.

Aus der EP-A-0 531 713 sind Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, deren Öl-Phase einen Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen, Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäuren, oder Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen C₁- bis C₁₈-Alkoholen oder einen Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C bzw. Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen in Kombination mit Polyglycerinestern enthält, die durch eine mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinmischungen mit mindestens einer Fettsäure mit 12 bis 36 C-Atomen erhältlich sind. Auch diese Öl-in-

Wasser-Emulsionen sind mit Hilfe eines wasserlöslichen Emulgators stabilisiert.

Aus der EP-A-0 662 172 sind Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, die beispielsweise in Papierfabriken als Entschäumer eingesetzt werden und die auch bei höheren Temperaturen der Wasserkreisläufe noch ausreichend wirksam sind. Solche Entschäumer enthalten in der Ölphase

- 10 (a) Fettsäureester aus C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen C₁- bis C₂₂-Alkoholen,
- (b) Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind und
- 15 (c) Fettsäureester aus C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren und Polyalkylenglykolen, wobei die Molmasse der Polyalkylenglykole bis zu 5000 g/mol beträgt. Die hydrophobe Phase kann gegebenenfalls weitere Bestandteile wie Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen oder Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C enthalten. Diese Öl-in-Wasser-Emulsionen sind ebenfalls mit Hilfe eines Emulgators stabilisiert.
- 20
- 25

Aus der EP-A-0 696 224 sind wäßrige Antischaummitteldispersionen bekannt, deren dispergierte Phase Fettalkohole mit Schmelzpunkten über 40°C und Ketone mit Schmelzpunkten über 45°C sowie gegebenenfalls natürliche oder synthetische Wachse mit Schmelzpunkten über 50°C enthält.

30

Aus der EP-A-0 732 134 sind Entschäumer und/oder Entlüfter auf Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen für wäßrige, zur Schaumbildung neigende Medien bekannt, wobei die Öl-Phase der Emulsionen

- 35 (a) mindestens einen Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind, oder Mischungen der genannten Verbindungen und
- 40 (b) mindestens einen Ester aus einem Zuckeralkohol mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure
- 45 mindestens 20 C-Atomen im Molverhältnis 1 zu mindestens 1 enthält, wobei die freien OH-Gruppen dieser Ester gegebenen-

falls mit C₁₂- bis C₁₈-Carbonsäuren ganz oder teilweise verestert sind.

Die hydrophobe Phase kann gegebenenfalls weitere entschäumend
5 wirkende Verbindungen wie Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen enthalten.

10

Aus der nicht vorveröffentlichten DE-A-19835968.3 sind Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen bekannt, die in der hydrophoben Öl-Phase mindestens eine als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksame Verbindung und
15 gegebenenfalls weitere Bestandteile enthalten und die mit Hilfe von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Ölphase eines Säuregruppen aufweisenden wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines wasserlöslichen Salzes davon stabilisiert sind. Aus der DE-A-19641076 sind Entschäumer bekannt, die sowohl als Ölent-
20 schäumer als auch in Form eines Emulsionsentschäumers in der Papierindustrie verwendet werden. Die Ölphase der Entschäumer enthält als wirksame Bestandteile Reaktionsprodukte, die beispielsweise durch Umsetzung von Mono- oder Diglyceriden mit Dicarbonsäuren und/oder deren Methyl- und/oder Ethylestern
25 erhältlich sind.

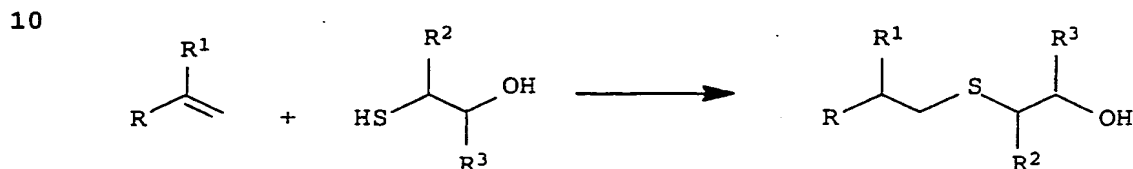
Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen zur Verfügung zu stellen.

30

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Entschäumern und/oder Entlüftern auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, die in der dispergierten hydrophoben Phase mindestens eine als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksame Verbindung und gegebenenfalls
35 weitere Bestandteile enthalten, wenn die Ölphase 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als entschäumend und/oder entlüftend wirksame Verbindungen enthält.

40 Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von 3-Thiaalkan-1-olen, 3-Thiaoxid-alkan-1-olen, 3-Thiadioxid-alkan-1-olen, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als entschäumend und/oder entlüftend wirkende Komponenten in Entschäumern und/oder Entlüftern auf der Basis von Öl-in-Wasser-
45 Dispersionen.

3-Thiaalkan-1-ole erhält man durch Umsetzung von α -Olefinen mit Mercaptoalkoholen. Die Addition der Thiofunktion der Mercaptoalkohole erfolgt in Gegenwart von Sauerstoff oder Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen (z.B. 80 bis 120°C) Radikale bilden, wie Peroxide, Hydroperoxide oder Azoverbindungen wie Azobisisobutyronitril. Die Addition der Thioetherfettalkohole an α -Olefine verläuft radikalisch mit Anti-Markovnikov-Orientierung, vgl. Angew. Chem., Bd. 82, 276-290 (1970), nach folgendem Schema



wobei

R = C₈- bis C₃₀-Alkyl und

20

R¹ = H, C₁- bis C₅-Alkyl, vorzugsweise CH₃ und Phenyl,

R², R³ = H, CH₃, C₂H₅ und Phenyl bedeuten.

25 Die in der Literatur beschriebenen Umsetzungsprodukte von α -Olefinen mit Mercaptoethanol werden beispielsweise zur Herstellung von Tensiden (vgl. US-A-4 040 781) oder in hydraulischen Flüssigkeiten (vgl. US-A-4 031 023) verwendet. Aus den 3-Thiaalkan-1-olen erhält man beispielsweise durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid, PhICl₂, NaIO₄, t-BuOCl, Kaliumpermanganat, Wolframsäuren oder Persäuren (z.B. Peressigsäure oder Perbenzoesäure) die entsprechenden 3-Thiaoxid-alkan-1-ole.

30

3-Thiadioxid-alkan-1-ole sind ebenfalls aus den 3-Thiaalkan-1-olen durch Oxidation mit den genannten Oxidationsmitteln erhältlich, wobei man jedoch unter anderen Reaktionsbedingungen arbeitet, z.B. erhöht man die Konzentration des Oxidationsmittels und die Temperatur, bei der die Oxidation durchgeführt wird.

35

40 Aus den 3-Thiaalkan-1-olen, den 3-Thiaoxid-alkan-1-olen bzw. den 3-Thiadioxidalkan-1-olen erhält man die entsprechenden Ester durch Veresterung mit Säuren. Man kann beispielsweise Ester der Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Kohlensäure als auch Ester organischer Säuren herstellen, z.B. Ester der Thiaverbindungen mit C₁- bis C₃₀-Carbonsäuren, Phosphonsäuren oder Sulfonsäuren. Außer Monocarbonsäuren eignen sich auch Di- und Polycarbonsäuren wie Adipinsäure, Weinsäure und Citronensäure. Besonders bevorzugte

45

Komponenten für die erfindungsgemäßen Entschäumer sind C₁₆- bis C₂₄-Carbonsäuren wie Palmitinsäure, Ölsäure, Stearinsäure und Behensäure.

5 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen können entweder allein oder in Kombination mit bekannten, als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksamen Verbindungen die hydrophobe Phase von Entschäumern und/oder Entlüftern bilden. Die hydrophobe Phase von erfindungsgemäßen Entschäumern und/oder Entlüftern kann beispielsweise folgende Komponenten enthalten:

- 15 (a) 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen und
- 20 (b) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Glycerinester von Fettsäuren mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül, C₁₂- bis C₃₀-Alkohole, alkoxylierte Alkohole, Ester aus Zuckeralkoholen mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül, Fettsäure-ester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen Alkoholen, Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C, der
- 25 Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind, Umsetzungsprodukte von Mono- und Diglyceriden mit Dicarbonsäuren, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure
- 30 veresterte Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten oberhalb von 200°C, feinteiligen inerten Feststoffen und Mischungen der genannten Verbindungen.

35 Bevorzugt sind Entschäumer und/oder Entlüfter, deren Ölphase

- 40 (a) 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Carbonsäureester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen,
- (b1) Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind, und

45

(b2) Glycerinester von Fettsäuren mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül, C₁₂- bis C₃₀-Alkohole, alkoxylierte Alkohole, Ester aus Zuckeralkoholen mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül, Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen Alkoholen, Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C, Umsetzungsprodukte von Mono- und Diglyceriden mit Dicarbonsäuren, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten oberhalb von 200°C, feinteilige inerte Feststoffe und Mischungen der genannten Verbindungen enthält.

15

Die hydrophobe Phase der Entschäumer und/oder Entlüfter enthält als Komponente (a) z.B. 1 bis 100 Gew.-% eines 3-Thiaalkan-1-ols, 3-Thiaoxid-alkan-1-ols, 3-Thiadioxid-alkan-1-ols, eines Esters der genannten Verbindungen oder deren Mischungen. Die hydrophobe Phase der Entschäumer und/oder Entlüfter enthält vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% eines 3-Thia-C₁₆- bis C₃₀-alkan-1-ols, 3-Thiaoxid-C₁₆- bis C₃₀-alkan-1-ols, 3-Thiadioxid-C₁₆-bis C₃₀-alkan-1-ols oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind solche Entschäumer und/oder Entlüfter, deren hydrophobe Phase 5 bis 85 Gew.-% eines 3-Thia-C₁₈- bis C₂₈-alkan-1-ols enthält. Die Verbindungen der Komponente (b) sind zu 25 bis 95, vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-% am Aufbau der Ölphase beteiligt. Bei den bevorzugt in Betracht kommenden Entschäumern beträgt der Anteil der Komponente (b1) 2 bis 20 und der der Komponente (b2) 13 bis 75 Gew.-%.

30

Die Komponente (b) der Entschäumer und/oder Entlüfter umfaßt alle Verbindungen, die als Entschäumer und/oder Entlüfter bekannt sind. Beispiele hierfür sind Glycerinester von Fettsäuren, mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül. Weitere geeignete Verbindungen sind C₁₂- bis C₃₀-Alkohole wie Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol, Talgfettalkohol und Behenylalkohol, sowie synthetisch hergestellte Alkohole, beispielsweise nach dem Ziegler-Verfahren durch Oxidation von Aluminiumalkylen erhältliche gesättigte, geradkettige, unverzweigte Alkohole. Synthetische Alkohole werden auch durch Oxosynthese erhalten. Hierbei handelt es sich in der Regel um Alkoholgemische. Die Alkohole können beispielsweise bis zu 48 C-Atome im Molekül enthalten. Sehr wirksame Entschäumer enthalten beispielsweise Mischungen aus mindestens einem C₁₂- bis C₂₆-Alkohol und mindestens einem Fettalkohol mit 28 bis 48 C-Atomen im Molekül, vgl. EP-A-0 322 830. Anstelle der reinen Alkohole können als entschäumend wirkende Verbindungen auch Destillationsrückstände

eingesetzt werden, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind. Weitere Verbindungen, die als Entschäumer und/oder Entlüfter in Betracht kommen, sind alkoxy-
5 lierte Alkohole sowie alkoxylierte Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren anfallen. Die alkoxylierten Verbindungen sind dadurch erhältlich, daß man die langkettigen Alkohole bzw. Destillationsrückstände mit Ethylenoxid oder mit Propylenoxid
10 oder auch mit einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid umsetzt. Hierbei kann man zunächst Ethylenoxid und anschließend Propylenoxid an die Alkohole oder die Destillationsrückstände anlagern oder man addiert zunächst Propylenoxid und danach Ethylenoxid. Pro OH-Gruppe des Alkohols lagert man meistens bis
15 zu 5 mol Ethylenoxid bzw. Propylenoxid an. Besonders bevorzugt aus der Gruppe der alkoxylierten Verbindungen sind solche Reaktionsprodukte, die durch Addition von 1 oder 2 mol Ethylenoxid an 1 mol Fettalkohol bzw. Destillationsrückstand hergestellt werden.

20 Die obengenannten Fettalkohole mit mindestens 12 C-Atomen im Molekül werden meistens zusammen mit anderen ebenfalls als Entschäumer wirkenden Verbindungen eingesetzt. Solche Verbindungen sind beispielsweise Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen C₁-C₁₈-Alkoholen. Die Fettsäuren, die diesen Estern zugrundeliegen, sind beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Behensäure. Vorzugsweise verwendet man Palmitinsäure oder Stearinsäure. Man kann einwertige C₁- bis C₁₈-Alkohole zur Ver-
25 esterung der genannten Carbonsäuren verwenden, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol, Dodecanol und Stearylalkohol oder auch zweiwertige Alkohole einsetzen wie Ethylenglykol oder 3-wertige Alkohole, z.B. Glycerin. Die mehrwertigen Alkohole können vollständig oder auch nur teilweise verestert sein.

35 Weitere entschäumend und entlüftend wirkende Verbindungen sind Polyglycerinester. Solche Ester werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man Polyglycerine, die mindestens 2 Glycerin-einheiten enthalten, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Carbonsäure
40 verestert. Die den Estern zugrundeliegenden Polyglycerine werden soweit verestert, daß Verbindungen entstehen, die in Wasser praktisch nicht mehr löslich sind. Die Polyglycerine erhält man beispielsweise durch alkalisch katalysierte Kondensation von Glycerin bei höheren Temperaturen oder durch Umsetzung von Epi-
45 chlorhydrin mit Glycerin in Gegenwart von sauren Katalysatoren. Die Polyglycerine enthalten üblicherweise mindestens 2 bis etwa 30, vorzugsweise 2 bis 12 Glycerin-Einheiten. Handelsübliche

Polyglycerine enthalten Mischungen aus polymeren Glycerinen, z.B. Mischungen aus Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Pentaglycerin und Hexaglycerin und gegebenenfalls höher kondensierten Polyglycerinen. Der Veresterungsgrad der OH-Gruppen der Polyglycerine beträgt mindestens 20 bis 100, vorzugsweise 60 bis 100 %. Die zur Veresterung verwendeten langkettigen Fettsäuren können gesättigt oder auch ethylenisch ungesättigt sein. Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Ölsäure, Hexadecensäuren, Elaidinsäure, Eicosensäuren, Docosensäuren wie Erucasäure oder mehrfach ungesättigte Säuren wie Octadecendiensäuren und Octadecentriensäuren, z.B. Linolsäure und Linolensäure sowie Mischungen der genannten Carbonsäuren. Als Entschäumer geeignete Ester von Polyglycerinen sind beispielsweise in der EP-A-0 662 172 beschrieben.

Andere als Entschäumer und/oder Entlüfter für wäßrige, zur Schaumbildung neigende Medien geeignete Verbindungen, die entweder allein oder zusammen mit mindestens einem Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen eingesetzt werden, sind Ester aus einem Zuckeralkohol mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül im Molverhältnis 1 zu mindestens 1, wobei die freien OH-Gruppen dieser Ester gegebenenfalls mit C₁₂- bis C₁₈-Carbonsäuren teilweise oder ganz verestert sind. Vorzugsweise verwendet man Ester aus Tetriten, Pentiten und/oder Hexiten mit mindestens 22 C-Atome aufweisenden Fettsäuren im Molverhältnis 1 zu mindestens 1,9. Besonders bevorzugt werden Ester aus Mannit und/oder Sorbit mit Behensäure im Molverhältnis von 1 zu mindestens 1, vorzugsweise 1 zu mindestens 1,9 eingesetzt. Außer den in Betracht kommenden Zuckeralkoholen Sorbit und Mannit eignen sich Adonit, Arabit, Xylit, Dulcit, Pentaerythrit, Sorbitan und Erythrit. Unter Zuckeralkoholen werden die aus Monosacchariden durch Reduktion der Carbonylfunktion entstehenden Polyhydroxyverbindungen verstanden, die selbst keine Zucker sind. Man kann auch die Anhydroverbindungen einsetzen, die aus Zuckeralkoholen durch intramolekulare Wasserabspaltung entstehen. Besonders wirksame Entschäumer und/oder Entlüfter erhält man wenn Zuckeralkohole mit C₂₂- bis C₃₀-Fettsäuren verestert werden. Sofern man die Zuckeralkohole nur teilweise mit einer mindestens 20 C-Atome enthaltenden Fettsäure verestert, kann man die nicht veresterten OH-Gruppen des Zuckeralkohols mit einer anderen Carbonsäure verestern, z.B. eine C₁₂- bis C₁₈-Carbonsäure einsetzen. Ester dieser Art werden in der EP A-0 732 134 beschrieben.

Weitere als Entschäumer und/oder Entlüfter geeignete Verbindungen sind Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C. Sie werden meistens zusammen mit Fettalkoholen eingesetzt, deren Schmelzpunkte bei Temperaturen oberhalb von 40°C liegen. Solche Entschäumermischungen sind aus der zum Stand der Technik genannten EP A-0 696 224 bekannt. Außerdem eignen sich die aus der DE-A 196 41 076 bekannten Umsetzungsprodukte von z.B. Mono- und/oder Diglyceriden mit Dicarbonsäuren sowie mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure veresterten Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren als Zusatz zur hydrophoben Phase der erfindungsgemäßen Entschäumer und/oder Entlüfter.

Andere Verbindungen, die die Wirksamkeit von langkettigen Alkoholen als Entschäumer verstärken und daher auch in Entschäumermischungen eingesetzt werden, sind beispielsweise Polyethylenwachse mit einer Molmasse von mindestens 2000 sowie natürliche Wachse wie Bienenwachs oder Carnaubawachs.

Ein weiterer Bestandteil von Entschäumermischungen sind Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C (bestimmt bei Normaldruck). Bevorzugt eingesetzte Kohlenwasserstoffe sind Paraffinöle, z.B. die im Handel üblichen Paraffingemische, die auch als Weißöl bezeichnet werden. Außerdem kommen Paraffine in Betracht, deren Schmelzpunkt beispielsweise oberhalb von 50°C liegt.

Die oben genannten als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksamen Verbindungen werden entweder allein oder in Mischung untereinander zur Herstellung von Entschäumer- und Entlüfterdispersionen eingesetzt. Sie können in jedem beliebigen Verhältnis miteinander gemischt werden. Das Mischen der Verbindungen und auch das Einemulgieren in Wasser erfolgt bei höheren Temperaturen. Die wirksamen Komponenten, die die Ölphase der Entschäumermischung bilden, werden beispielsweise auf Temperaturen oberhalb von 40°C, z.B. 70 bis 120°C erhitzt und unter Einwirkung von Scherkräften in Wasser emulgiert, so daß man Öl-in-Wasser-Emulsionen erhält. Hierfür verwendet man handelsübliche Vorrichtungen. Die Teilchengröße der dispergierten hydrophoben Phase beträgt beispielsweise meistens 0,4 bis 15 µm und 0,2 bis 40 µm, vorzugsweise 0,5 bis 5 µm. Die so erhaltenen feinteiligen Öl-in-Wasser-Emulsionen werden beispielsweise mit Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisaten oder deren wasserlöslichen Salzen stabilisiert. Hierbei kann man beispielsweise so vorgehen, daß man zu der Öl-in-Wasser-Emulsion direkt nach dem Homogenisieren 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Emulsion, eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen amphiphilen Copolymerisats oder eines wasserlöslichen Salzes davon zusetzt oder, daß

man die als Entschäumer und/oder Entlüfter wirkenden Verbindungen in einer wäßrigen Lösung eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines Salzes davon emulgiert. Man erhält auf diese Weise nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur lagerstabile Dispersionen. Die in Wasser dispergierte organische Phase ist zu beispielsweise 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-% am Aufbau der Öl-in-Wasser-Dispersionen beteiligt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die in Wasser emulgierte Ölphase fest, so daß man Dispersionen erhält, die lagerstabil sind.

Die erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Dispersionen können gegebenenfalls feinteilige, praktisch wasserunlösliche, inerte Feststoffe mit Teilchengrößen $< 20 \mu\text{m}$, vorzugsweise 0,1 bis $10 \mu\text{m}$ in einer Menge von beispielsweise 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 35 % des Gewichts der Ölphase der Öl-in-Wasser-Dispersionen enthalten. Geeignete inerte Feststoffe sind z.B. Kaolin, Kreide, Bentonit, Talkum, Bariumsulfat, Siliziumdioxid, Harnstoff-Formaldehyd-Pigmente, Melamin-Formaldehyd-Pigmente und mikrokristalline Cellulose. Die Verwendung solcher Feststoffe in Entschäumern ist aus der DE-A-36 01 929 bekannt.

Besonders vorteilhaft sind Entschäumerdispersionen, die 0,01 bis 3 Gew.-% eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines Salzes davon enthalten.

Weitere vorteilhafte Entschäumerdispersionen enthalten als Stabilisator 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Öl-in-Wasser-Dispersionen, mindestens eines

- Polymerisats von monoethylenisch ungesättigten Säuren mit Molmassen von 1500 bis 300 000,
- 35 - Pffropfpolymerisats von 5 bis 40 Gew.-Teilen N-Vinylformamid auf 100 Gew.-Teilen eines Polyalkylenglykols mit einer Molmasse von 500 bis 10 000,
- zwitterionischen Polyalkylenpolyamins,
- 40 - zwitterionischen Polyethylenimins,
- zwitterionischen Polyetherpolyamins oder
- 45 - zwitterionischen vernetzten Polyalkylenpolyamins

enthalten.

Bevorzugt werden Entschäumer und/oder Entlüfter, die als Stabilisator Homopolymerisate der Acrylsäure, Homopolymerisate der Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure, Copolymerisate aus Methacrylsäure und Maleinsäure, Polyvinylsulfonsäure, Polyacrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze mit Molmassen von 1 500 bis 300 000 enthalten.

10

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von

- Polymerisaten monoethylenisch ungesättigter Säuren mit Molmassen von 1500 bis 300 000,

15

- Pflropfpolymerisaten von 5 bis 40 Gew.-Teilen N-Vinylformamid auf 100 Gew.-Teilen eines Polyalkylenglykols mit einer Molmasse von 500 bis 10 000,

- 20 - zwitterionischen Polyalkylenpolyaminen,

- zwitterionischen Polyethylenimininen,

- zwitterionischen Polyetherpolyamins oder

25

- zwitterionischen vernetzten Polyalkylenpolyaminen

als Stabilisator für Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen, die in der Öl-Phase 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als ent-

30 schäumend und/oder entlüftend wirksame Verbindungen enthalten.

Die Entschäumerdispersionen können jedoch auch übliche nichtionische, anionische, amphotere und/oder kationische Emulgatoren als

35 alleinige Stabilisatoren oder als Co-Emulgatoren enthalten. Sie werden beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-%, zur Stabilisierung von Öl-in-Wasser-Dispersionen eingesetzt. Hierbei handelt es sich z.B. um gebräuchliche grenzflächenaktive Stoffe, die

40 mit den übrigen Stoffen der Entschäumerdispersion verträglich sind. Die als alleiniger Emulgator oder als Co-Emulgator mit einem anionischen amphiphilen Copolymerisat eingesetzten oberflächenaktiven Verbindungen können auch in Mischung untereinander verwendet werden. So kann man beispielsweise Mischungen aus an-

45 ionischen und nichtionischen oberflächenaktiven Stoffen zur weiteren Stabilisierung der Entschäumerdispersionen verwenden. Die als Co-Emulgator in Betracht kommenden oberflächenaktiven

Verbindungen sind in den zum Stand der Technik angegebenen Literaturstellen als Bestandteil von Entschäumerformulierungen beschrieben. Solche Co-Emulgatoren sind beispielsweise Natrium- oder Ammoniumsalze höherer Fettsäuren, alkoxylierte Alkylphenole, 5 oxethylierte ungesättigte Öle wie Reaktionsprodukte aus einem Mol Ricinusöl und 30 bis 40 Mol Ethylenoxid, sulfierte Ethoxylierungsprodukte von Nonylphenol oder Octylphenol sowie deren Natrium- oder Ammoniumsalze, Alkylarylsulfonate, Sulfonate von Naphthalin und Naphthalinkondensaten, Sulfosuccinate und Anlagerungsprodukte 10 von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, mehrwertige Alkohole, Amine oder Carbonsäuren. Besonders wirksame Co-Emulgatoren sind sulfierte Alkyldiphenyloxide, insbesondere bis-sulfurierte Alkyldiphenyloxide wie bis-sulfuriertes Dodecyldiphenyloxid.

15

Die Herstellung der bevorzugten Entschäumerdispersionen erfolgt beispielsweise so, daß man zunächst die Komponenten aufschmilzt, die die Ölphase bilden, sie dann in Wasser emulgiert, ein Säuregruppen enthaltendes, wasserlösliches, amphiphiles Copolymerisat 20 oder Salz davon oder einen anderen polymeren Stabilisator und gegebenenfalls mindestens einen der oben beschriebenen üblichen Co-Emulgatoren der noch heißen Emulsion, wenn die emulgierten Öltröpfchen noch flüssig sind, zusetzt und die Öl-in-Wasser-Emulsion unter Bildung einer Öl-in-Wasser-Dispersion abkühlt. Die genannten Stabilisatoren können jedoch auch nach dem Abkühlen der 25 Öl-in-Wasser-Emulsion, wenn die Öltröpfchen fest geworden sind, der Entschäumer-Dispersion zugesetzt werden.

Eine Verfahrensvariante zur Herstellung besonders lagerstabiler 30 Entschäumer-Dispersionen besteht darin, daß man die geschmolzene Ölphase in einer wäßrigen Lösung eines Säuregruppen enthaltenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats und/oder eines anderen polymeren Stabilisators emulgiert und mindestens einen Co-Emulgator nach dem Emulgieren zur heißen Öl-in-Wasser-Emulsion 35 oder nach dem Abkühlen auf beispielsweise Raumtemperatur zur Entschäumer-Dispersion zusetzt. Wie sich gezeigt hat, neigen Entschäumer-Dispersionen, die außer dem amphiphilen anionischen Copolymerisat oder einem anderen polymeren Stabilisator noch mindestens einen Co-Emulgator enthalten, noch weniger zum Verdicken 40 bzw. Aufrahmen als diejenigen Entschäumer-Dispersionen, die nur ein amphiphiles anionisches Copolymerisat als Stabilisator enthalten. Die einen Coemulgator enthaltenden Formulierungen stellen außerdem besonders wirksame Entschäumer und/oder Entlüfter dar. Dies gilt insbesondere für solche Formulierungen, die Poly- 45 alkylenglykole enthalten.

Sofern die polymeren Stabilisatoren in Form der freien Säure nicht ausreichend wasserlöslich sind, werden sie in Form von wasserlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze. Diese 5 Salze werden beispielsweise durch partielle oder vollständige Neutralisation der freien Säuregruppen der amphiphilen Copolymerisate mit Basen hergestellt, z.B. verwendet man zur Neutralisation Natronlauge, Kalilauge, Magnesiumoxid, Ammoniak oder Amine wie Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Triethylamin oder Butylamin. Vorzugsweise werden die Säuregruppen der amphiphilen Copolymerisate mit Ammoniak oder Natronlauge neutralisiert. 10

Die amphiphilen Copolymerisate enthalten Einheiten von

15 (a) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

(b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen.

20

Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere

(a) sind beispielsweise Styrol, Methylstyrol, Ethylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, C₂- bis C₁₈-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen, Vinylalkylether, Vinylester oder deren Mischungen. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise Isobuten, Diisobuten, Styrol und Acrylsäureester wie Ethylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat und sec-Butylacrylat. 25 30

Die amphiphilen Copolymerisate enthalten als hydrophile Monomere

(b) vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Acrylamido-propan-3-sulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure oder deren Mischungen in einpolymerisierter Form. 35 40

Sofern die amphiphilen Copolymerisate in Form der freien Säure nicht ausreichend wasserlöslich sind, werden sie in Form von wasserlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze. Diese Salze werden beispielsweise durch partielle oder vollständige Neutralisation der freien Säuregruppen der amphiphilen Copolymerisate mit Basen hergestellt, z.B. verwendet man zur 45

Neutralisation Natronlauge, Kalilauge, Magnesiumoxid, Ammoniak oder Amine wie Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Triethylamin oder Butylamin. Vorzugsweise werden die Säuregruppen der amphiphilen Copolymerisate mit Ammoniak oder Natronlauge neutralisiert. Die Molmasse der amphiphilen Copolymerisate beträgt beispielsweise 1000 bis 100 000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1500 bis 10 000. Die Säurezahlen der amphiphilen Copolymerisate betragen beispielsweise 50 bis 500, vorzugsweise 150 bis 350 mg KOH/g Polymer.

10

Besonders bevorzugt sind solche Entschäumer und/oder Entlüfter, die mit amphiphilen Copolymerisaten stabilisiert sind, wobei die Copolymerisate

15 (a) 95 bis 45 Gew.-% Isobuten, Diisobuten, Styrol oder deren Mischungen und

(b) 5 bis 55 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure oder deren Mischungen

20

einpolymerisiert enthalten. Besonders bevorzugt werden Copolymerisate eingesetzt, die

(a) 45 bis 80 Gew.-% Styrol,

25

(b) 55 bis 20 Gew.-% Acrylsäure und gegebenenfalls

(c) zusätzlich weitere Monomere

30 einpolymerisiert enthalten. Die Copolymerisate können gegebenenfalls als weitere Monomere (c) Einheiten von Maleinsäurehalbestern einpolymerisiert enthalten. Solche Copolymerisate sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man Copolymerisate aus Styrol, Diisobuten oder Isobuten oder deren Mischungen mit

35 Maleinsäureanhydrid in Abwesenheit von Wasser copolymerisiert und die Copolymerisate im Anschluß an die Polymerisation mit Alkoholen umgesetzt, wobei man pro Mol Anhydridgruppen im Copolymerisat 5 bis 50 Mol-% eines einwertigen Alkohols einsetzt. Geeignete Alkohole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Iso-

40 propanol, n-Butanol, Isobutanol und tert.-Butanol. Man kann jedoch auch die Anhydridgruppen der Copolymerisate mit mehrwertigen Alkoholen wie Glykol oder Glycerin umsetzen. Hierbei wird die Reaktion jedoch nur soweit geführt, daß nur eine OH-Gruppe des mehrwertigen Alkohols mit der Anhydridgruppe reagiert. Sofern die

45 Anhydridgruppen der Copolymerisate nicht vollständig mit Alko-

holen umgesetzt werden, erfolgt die Ringöffnung der nicht mit Alkoholen umgesetzten Anhydridgruppen durch Zugabe von Wasser.

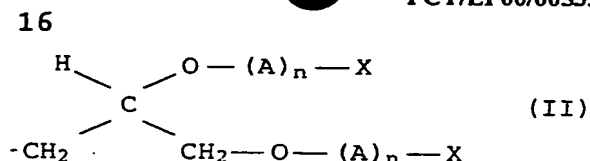
Andere als Stabilisator einzusetzende Verbindungen sind
5 beispielsweise handelsübliche Polymerisate von monoethylenisch ungesättigten Säuren sowie Pfropfpolymerisate von N-Vinylformamid auf Polyalkylenglykolen, die beispielsweise in der WO-A-96/34903 beschrieben werden. Die aufgepfropften Vinylformamideinheiten können gegebenenfalls bis zu 10 % hydrolysiert sein. Der Anteil
10 an aufgepfropften Vinylformamideinheiten beträgt vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Polyalkylenglykol. Vorzugsweise verwendet man Polyethylenglykole mit Molmassen von 2000 bis 10 000.

Die außerdem als Stabilisatoren in Betracht kommenden zwitterio-
15 nischen Polyalkylenpolyamine und zwitterionischen Polyethylenimine sind beispielsweise aus der EP-B-0112592 bekannt. Solche Verbindungen sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man ein Polyalkylenpolyamin oder Polyethylenimin zunächst alkoxyliert, z.B. mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid und die
20 Alkoxylierungsprodukte anschließend quaternisiert, z.B. mit Methylbromid oder Dimethylsulfat und die quaternierten, alkoxylierten Produkte dann mit Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid sulfatiert. Die Molmasse der zwitterionischen Polyalkylenpolyamine beträgt beispielsweise 1000 bis 9000 vorzugsweise 1500 bis 7500.
25 Die zwitterionischen Polyethylenimine haben vorzugsweise Molmassen in dem Bereich von 2000 bis 1700 Dalton.

Als Stabilisatoren in Betracht kommende zwitterionische Polyetherpolyamine sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man in
30 einer ersten Reaktionsstufe lineare oder verzweigte Polyetherpolyamine mit Molmassen von 100 bis 800, die 2 bis 10 Stickstoffatome und mindestens 2 primäre oder sekundäre Aminoendgruppen enthalten oder die Reaktionsprodukte der genannten Polyetherpolyaminen mit bis zu einem Mol Glycidol pro NH-Gruppe der Polyetherpolyamine mit mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran in einer Menge umgesetzt, daß pro NH-Gruppe in den Polyetherpolyaminen 1 bis 50 Alkylenoxideinheiten addiert sind. In
35 einem zweiten Verfahrensschritt werden die alkoxylierten Polyetherpolyamine mit einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe von
40 Halogensulfonsäuren, Halogenphosphorsäuren, Vinylsulfonsäure, Propansulton, Halogenessigsäuren, Acrylsäure, Methacrylsäurevinylphosphorsäure und der Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der genannten Säuren in der Weise umgesetzt, daß mindestens eine tertiäre Aminoendgruppe der alkoxylierten Polyetherpolyamine 2 Gruppen
45 der Formeln



oder



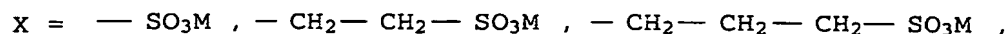
5

enthält, in der

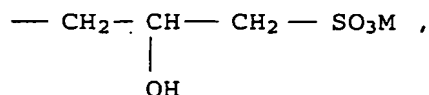
A (= Ethylenoxid-, Propylenoxid-, Butylenoxid- oder Tetrahydrofuran-Einheit

10

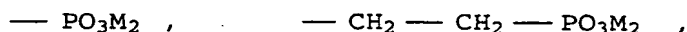
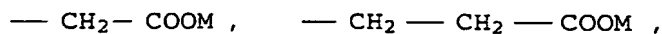
n = eine Zahl von 1 bis 50,



15



20

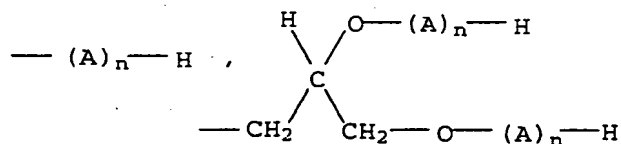


ist, wobei in Formel II ein Substituent X auch Wasserstoff sein

25 kann,

M = Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium ist. Mindestens eine tertiäre Aminoendgruppe der alkoxylierten Polyetherpolyamine kann jedoch auch nur eine Gruppe der Formel I oder II und eine Gruppe

30 der folgenden Strukturen



35

C₁- bis C₂₂-Alkyl oder C₇- bis C₂₂-Aralkyl enthalten, wobei A und n dieselbe Bedeutung haben wie in den Formeln I und II.

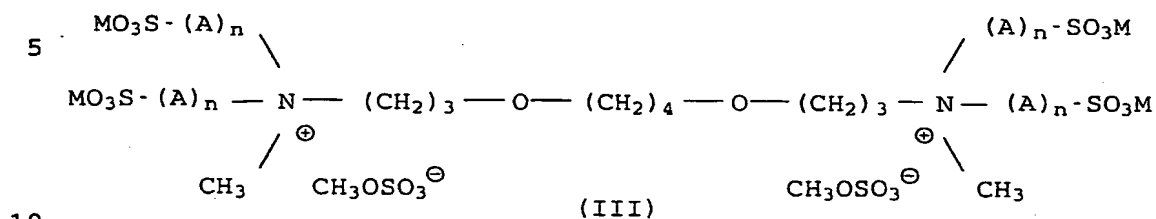
40

In einer 3. Verfahrensstufe wird das in der 2. Verfahrensstufe erhaltene Reaktionsprodukt quaternisiert. Die Quaternisierung kann jedoch auch dadurch erreicht werden, daß man das in der 1. Reaktionsstufe erhältliche Produkt quaternisiert und anschließend die in der 2. Reaktionsstufe angegebene Umsetzung

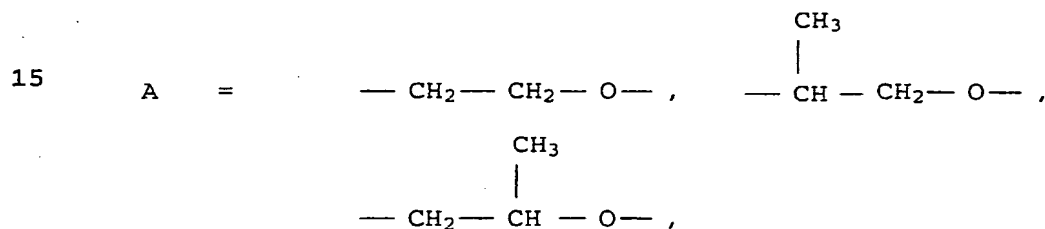
45

durchführt.

Von besonderem technischen Interesse als Stabilisator sind zwitterionische Polyetherpolyamine der Formeln

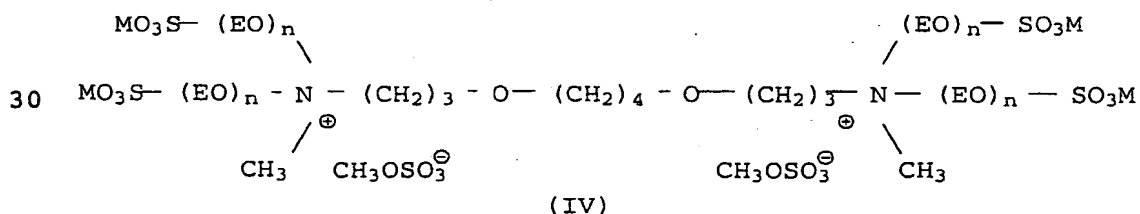


in der



M is H, Na, K, ammonium and
n is 15-25

25 und



35 in der

EO = -CH₂-CH₂-O-
M = H, Na, K or Ammonium und
n = 15-25.

40

Die Molmasse der zwitterionischen Polyetherpolyamine beträgt z.B. bis zu 9.000, vorzugsweise 1.500 bis 7.500.

Zwitterionische vernetzte Polyamine, die ebenfalls als Stabilisa-
45 tor für Öl-in-Wasser-Dispersionen in Betracht kommen, sind bei-
spielsweise dadurch erhältlich, daß man aliphatische oder arali-
phatische Monoamine oder Polyamine mit 2 bis 5 primären, sekundä-

- ren oder tertiären Stickstoffgruppen mit einem Vernetzungsmittel beispielsweise im Verhältnis 20:1 bis 1:1, bezogen auf molare Mengen von Aminogruppen in den Aminen und molare Mengen reaktiver Gruppen in den Vernetzern unter Bildung vernetzter Polyamine mit
- 5 Molmassen von 150 bis 1500 umgesetzt, die vernetzten Amine alkoxyliert, in die so erhältlichen Produkte anschließend eine anionische Gruppe einführt, indem man diese Verbindungen z.B. mit einer Halogensulfonsäure, Halogenphosphorsäure, Vinylsulfonsäure, Propansulfonsäure, Halogenessigsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure,
- 10 Vinylphosphorsäure oder den Alkalimetall- oder Ammoniumsalzen der genannten Säuregruppen enthaltenden Verbindungen umgesetzt und die Produkte anschließend quaterniert, z.B. mit Methylbromid oder Dimethylsulfat, wobei die Quaternierung auch direkt nach der Alkoxylierung der vernetzten Polyamine erfolgen kann. Auch die oben
- 15 beschriebenen Polyetheramine können als Polyamine eingesetzt werden. Beispielsweise kann man geeignete Stabilisatoren dadurch herstellen, daß man 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin mit Epichlorhydrin im Molverhältnis 2:1 umgesetzt, das dabei erhältliche Reaktionsprodukt ethoxyliert, wobei man pro NH-Gruppe beispiels-
- 20 weise 20 Mol Ethylenoxid addiert, das Reaktionsprodukt dann mit Dimethylsulfat quaternisiert und das quaternisierte Produkt in einer weiteren Reaktionsstufe durch Umsetzung mit SO_3 oder Chlorsulfonsäure sulfatiert.
- 25 Als Stabilisator für die erfindungsgemäßen Entschäumer und/oder Entlüfter kommen vorzugsweise Homopolymerisate der Acrylsäure, Homopolymerisate der Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure in jedem beliebigen Molverhältnis, Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure in jedem beliebigen
- 30 Molverhältnis, Copolymerisate aus Methacrylsäure und Maleinsäure, Polyvinylsulfonsäure, Polyacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder die Alkalimetall- und Ammoniumsalze der genannten Polymeren mit Molmassen von beispielsweise 1500 bis 300 000 in Betracht.
- 35 Die erfindungsgemäßen Entschäumer und/oder Entlüfter sind in wäßrigen Systemen, die zum Schäumen neigen, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen, z.B. bei Temperaturen oberhalb von 40°C, sehr wirksam. Sie haben gegenüber bekannten
- 40 Entschäumern eine wesentlich verbesserte Langzeitwirkung. Die wäßrigen Dispersionen werden vorzugsweise als Entschäumer und/oder Entlüfter zur Schaumbekämpfung von zur Schaumbildung neigenden wäßrigen Medien beispielsweise in der Nahrungsmittelindustrie, der Stärkeindustrie und in Kläranlagen eingesetzt. Von be-
- 45 sonderem Interesse ist jedoch die Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstel-

lung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung. Bei diesen Prozessen liegt die Temperatur des zu entschäumenden wäßrigen Mediums meistens oberhalb von 40°C, z.B. in dem Temperaturbereich von 45 bis 75°C. Die erfindungsgemäßen Mischungen auf Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen wirken sowohl als Entschäumer auch als Entlüfter. In manchen Fällen ist die entlüftende Wirkung ausgeprägter als die entschäumende Wirkung. Sie können als Entschäumer oder Entlüfter verwendet werden. Sie werden auch mit Vorteil bei der Masse- und Oberflächenleimung von Papier eingesetzt. Beim Einsatz dieser Mischungen in Papierstoffsuspensionen steht beispielsweise ihre entlüftende Wirkung im Vordergrund. Bezogen auf 100 Gew.-Teile Papierstoff in einem schaumstoffbildenden Medium verwendet man beispielsweise bis zu 0,5, vorzugsweise 0,002 bis 0,3 Gew.-% der Entlüfter.

15

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gew.-Teile. Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht etwas anderes aus den Angaben in den Beispielen hervorgeht.

20 Beispiele

Die Aufrahmtendenz der Dispersionen wurde mit dem sogenannten Zentrifugentest bestimmt. Dazu wurde die Dispersion in ein 97 mm langes Zentrifugenglas bis zu einer Höhe von 75 mm gegossen und 30 Min bei 5 000 U/min zentrifugiert. Je größer die unten abgetrennte Menge an Wasser war, desto geringer die Stabilität der Dispersion. Gemessen wurde die Höhe vom Boden des Zentrifugenglases bis zur Fettphasenfront.

Die entlüftende Wirkung wurde mit Hilfe eines Sonica-Meßgerätes bestimmt, wobei man zu einer 0,38 %igen Papierstoffsuspension bei 40°C genau soviel zugab, daß sich eine Konzentration von 5 ppm an Entschäumer, bezogen auf die Fettphase (Wirksubstanz) ergab. Man bestimmte den Luftgehalt kontinuierlich mittels Ultraschallabschwächung vor der Dosierung der Entschäumer und während der ersten 5 Minuten nach der Dosierung. Der Luftgehalt nahm zunächst ab und stieg gegen Ende der Messung wieder an. In den Tabellen ist jeweils der minimale Luftgehalt der Papierstoffsuspension in Vol.-% angegeben. Diese Meßmethode ist beschrieben in TAPPI Journal, Vo. 71, 65-69 (1988).

Die genannte Papierstoffsuspension wurde in allen Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendet. Sie enthielt vor Zugabe eines Entlüfters 1,44 Vol.-% Luft. In der Tabelle ist unter der Rubrik minimaler Luftgehalt der Gehalt an Luft in Vol.-% nach Dosierung

der Entlüfter angegeben. Je kleiner diese Zahl ist, um so wirksamer ist der Entlüfter.

Die Langzeitwirkung der Entschäumer bzw. Entlüfter wurde bestimmt, indem man den Luftgehalt der Papierstoffsuspension nach 5 Minuten mit dem minimalen Luftgehalt (unmittelbar nach der Dosierung des Entlüfters) verglich. Der in der Tabelle für die Langzeitwirkung angegebene Wert ist die Differenz aus dem Wert für die entlüftende Wirkung nach 5 Minuten und dem Wert, der unmittelbar nach der Dosierung gemessen wird. Je kleiner der Wert ist, desto besser ist die Langzeitwirkung.

Die entschäumende Wirkung wurde in einer sogenannten Schaumrinne ebenfalls bei 50°C bestimmt, wobei der Entschäumer einer Papierstoffsuspension zugegeben wird, die durch Eintragen von Luft aufgeschäumt wird. Der Schaumberg wird zweidimensional auf die vertikale Wand der Schaumrinne gebildet und in cm² ausgezählt. Diese Methode ist aus der Literatur bekannt, vgl. F. Poschmann, Das Papier 15, 295-301 (1961).

Die angegebenen Teilchengrößen sind Mittelwerte, die mit Hilfe eines Coulter LS 230 Gerätes an ca. 0,1 %igen Dispersionen bestimmt wurden. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Fraunhofer-Beugung.

Herstellung von 3-Thiaalkan-1-olen

Thiaalkanol A

In einem Reaktor aus V2A-Stahl wurden 402 g (1,3 Mol) eines C₂₀-/C₂₄- α -Olefinmischtes (Schmelzpunkt ca. 50°C) auf eine Temperatur von 65°C erhitzt. Danach tropfte man 101,5 g (1,3 Mol) 2-Mercaptoethanol innerhalb von 30 Minuten zu und leitete kontinuierlich einen Luftstrom über die Reaktionsmischung. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg während der Mercaptoethanolzugabe auf 84°C an. Nach Beendigung der Zugabe von Mercaptoethanol wurde das Reaktionsgemisch noch 10 Stunden bei einer Temperatur von 100°C gerührt und danach nicht umgesetztes Mercaptoethanol abdestilliert. Anschließend wurden restliche flüchtige Verunreinigungen mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation entfernt. Man erhielt 398 g eines farblosen Waxes mit einem Schmelzpunkt von ca. 65°C.

Thiaalkanol B

In einem mit einem Rührer ausgestatteten Reaktor aus V2A-Stahl wurden 309 g (1,0 Mol) eines C₂₀-/C₂₄- α -Olefinmischtes mit einem Schmelzpunkt von ca. 50°C auf eine Temperatur von 80°C erhitzt. Zu der Schmelze tropfte man innerhalb von 30 Minuten 70 g (0,9 Mol)

2-Mercaptoethanol und leitete gleichzeitig einen Luftstrom über die Reaktionsmischung. Die Temperatur stieg bis auf 84°C an. Nach Zugabe des Mercaptoethanols wurde das Reaktionsgemisch noch 20 Stunden bei 90°C gerührt, bis der Mercaptoethanolgehalt unter 0,3 % lag. Anschließend kühlte man das Reaktionsgemisch auf 75°C ab und entfernte anschließend unter einem Druck von 75 mbar die flüchtigen Anteile. Man erhielt 378 g eines farblosen Wachses mit einem Schmelzpunkt von ca. 65°C.

10 Thiaalkanol C

In einen Reaktor aus V2A-Stahl wurden 309 g (1,0 Mol) eines C_{20/24} α-Olefinmischtes (Schmelzpunkt ca. 50°C) und 70 g (0,9 Mol) Mercaptoethanol gleichzeitig über einen Zeitraum von 30 Minuten zudosiert und gleichzeitig ein Luftstrom über das Reaktionsgemisch geleitet. Die Temperatur stieg bis auf 95°C an. Nach erfolgter Dosierung wird 20 h bei 90°C gerührt, bis der Mercaptoethanol-Gehalt unter 0,3 Gew.-% abgefallen war. Anschließend kühlte man das Reaktionsgemisch auf 75°C und entfernte danach die flüchtigen Anteile unter einem Druck von 75 mbar. Man erhielt 365 g eines farblosen Wachses mit einem Schmelzpunkt von ca. 65°C.

Thiaalkanol D

25 Man arbeitete wie bei der Herstellung von Thiaalkanol B beschrieben, setzte jedoch anstelle von 0,9 Mol 2-Mercaptoethanol jetzt 0,8 Mol 2-Mercaptoethanol ein.

Thiaalkanol E

30 Herstellung wie bei Thiaalkanol B beschrieben, jedoch mit der einzigen Ausnahme, daß man 0,95 Mol 2-Mercaptoethanol einsetzte.

Thiaalkanol F

35 Herstellung wie Thiaalkanol B, jedoch mit der Änderung, daß man 0,85 Mol 2-Mercaptoethanol einsetzte.

Beispiel 1

40 Mit Hilfe eines Ultraturrax und eines Hochdruckhomogenisators der Fa. APV Gaulin GmbH wurde eine Öl-in-Wasser-Emulsion hergestellt, bei der die Ölphase zu 27,3 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt war und eine mittlere Teilchengröße von 0,9 bis 10 µm
45 hatte.

Die hydrophobe Phase bestand aus folgenden Komponenten:

- (a) 664 Teilen des Thiaalkanols B,
- 5 (b) 56 Teilen eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure (Veresterungsgrad 100 %),
- 10 (c) 254,8 Teilen Glycerintriestern von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren.

Die Wasserphase bestand aus:

- 15 2 560 Teilen vollentsalztem Wasser,
- 28 Teilen einer 40 %igen wäßrigen, ammoniakalischen Lösung eines amphiphilen Copolymerisats aus 50 Teilen Acrylsäure und 50 Teilen Styrol mit einer Säurezahl von 320 mg KOH/g Polymer und einer Molmasse von 5 500 sowie 3,5 Teilen eines Xanthan Gummis.

20

Die wäßrige Lösung wurde auf eine Temperatur von 95°C erhitzt.

- Die oben angegebenen Komponenten (a) bis (c) wurden zunächst auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die auf 95°C erhitzte
- 25 wäßrige Phase unter hoher Scherung mit einem Ultraturrax während 2 Minuten emulgiert. Die Emulsion wurde in 3 Teile geteilt, die dann bei Drücken von 10, 20 bzw. 40 bar mittels eines Hochdruckhomogenisators emulgiert und jeweils sofort nach der Emulgierung in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Die Eigen-
 - 30 schaften der so erhaltenen Dispersionen sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2

- 35 Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die hydrophobe Phase aus folgenden Komponenten bestand:

- (a) 92 Teilen des Thiaalkanols A,
- 40 (b) 8 Teilen eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch
- 45 (Veresterungsgrad 60 %) sowie

(c) 36,4 Teilen Glycerintriestern von C₁₈-Fettsäuren.

Die wäßrige Phase bestand aus 360 Teilen Wasser, 5 Teilen einer 27 %igen wäßrigen, ammoniakalischen Lösung eines amphiphilen Copolymerisats aus 25 Teilen Acrylsäure und 75 Teilen Styrol mit einer Molmasse von 16.000 D und einer Säurezahl von 240 mg KOH/g Polymer.

Die Komponenten (a) bis (c) wurden gemischt und zunächst auf eine Temperatur von 110°C erhitzt und dann in eine auf 80°C erhitzte wäßrige Lösung unter hoher Scherung durch einen Ultraturrax in 15 Sekunden eingetragen und dann während 45 Sekunden emulgiert und sofort nach der Emulgierung mit einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Eigenschaften der Dispersion sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3

Nach den Angaben von Beispiel 1 wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die hydrophobe Phase aus

(a) 92 Teilen des Thiaalkanols D,

(b) 8 Teilen eines Polyglycerinesters, der hergestellt wurde durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure (Veresterungsgrad 100 %) und

(c) 36,4 Teilen Glycerintriestern von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren bestand.

Die wäßrige Phase bestand aus 360 Teilen vollentsalztem Wasser, 4 Teilen einer 40 %igen ammoniakalischen Lösung eines amphiphilen Copolymerisats aus 50 Teilen Acrylsäure und 50 Teilen Styrol (Molmasse 5500, Säurezahl 320 mg KOH/g Polymer) sowie 0,5 Teilen eines Xanthan-Gummi. Die oben angegebenen Komponenten (a) bis (c) wurden zunächst auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die auf 95°C erhitzte wäßrige Phase unter hoher Scherung mit einem Ultraturrax in 15 Sekunden eingetragen und anschließend während 45 Sekunden emulgiert und unmittelbar nach der Emulgierung in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Eigenschaften der Dispersion sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 4

Mit Hilfe eines Ultraturrax wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die Ölphase zu 27,3 % am Aufbau der Dispersion beteiligt war und eine mittlere Teilchengröße von 0,9 bis 10 µm hatte. Die hydrophobe Phase bestand aus folgenden Komponenten:

- (a) 92 Teilen des Thiaalkanols E,
- (b) 8 Teilen eines Polyglycerinesters, der hergestellt wurde durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure (Veresterungsgrad 100 %) und
- (c) 36,4 Teilen Glycerinester von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren.

Die wäßrige Phase bestand aus 360 Teilen vollentsalztem Wasser, 4 Teilen einer 40 %igen wäßrigen ammoniakalischen Lösung eines amphiphilen Copolymerisats aus 50 Teilen Acrylsäure und 50 Teilen Styrol (Molmasse 5500, Säurezahl 320 mg KOH/g Polymer) sowie 0,5 Teilen eines handelsüblichen Xanthan-Gummi. Die Komponenten (a) bis (c) der hydrophoben Phase wurden gemischt und auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die auf 95°C erhitzte wäßrige Phase innerhalb von 15 Sekunden unter hoher Scherung durch einen Ultraturrax eingetragen und anschließend während 45 Sekunden emulgiert. Die Öl-in-Wasser-Emulsion wurde in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Eigenschaften der so erhaltenen Dispersion sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 5

Nach den Angaben in Beispiel 1 wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, indem man eine Ölphase aus

- (a) 92 Teilen des Thiaalkanols F,
- (b) 8 Teilen eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure (Veresterungsgrad 100 %) sowie
- (c) 36,4 Teilen Glycerintriestern von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren

in einer wäßrigen Phase emulgierte. Die wäßrige Phase bestand aus 360 Teilen vollentsalztem Wasser und 4 Teilen einer 45 %igen wäßrigen Lösung eines Bis-sulfonylierten-dodecyldiphenyloxids (Dowfax 2A1). Die Komponenten (a) bis (c) der Ölphase wurden gemischt, auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die auf 95°C erhitzte wäßrige Phase innerhalb von 15 Sekunden unter hoher Scherung durch einen Ultraturrax eingetragen und anschließend 45 Sekunden emulgiert. Sofort nach der Emulgierung kühlte man die Mischung ab. Die Eigenschaften der so erhaltenen Öl-in-Wasser-Dispersion sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel

Nach den Angaben in der EP-A-0662172 stellte man zunächst eine Ölphase aus folgenden Komponenten her:

- (a) 18 Teile eines Glycerintriesters von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren,
- (b) 5 Teile eines Polyglycerinesters, der hergestellt wurde durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen, mit einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch (Veresterungsgrad 60 %) und
- (c) 2 Teile eines Fettsäureesters, der durch Verestern eines C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuregemisches mit einem Blockcopolymersat aus Ethylenoxid und Propylenoxid im Molverhältnis 3 : 7 vom Molekulargewicht 1200 g/Mol erhältlich ist.

Die Komponenten (a) bis (c) wurden gemischt und zunächst auf eine Temperatur von 110°C erhitzt und dann in einer wäßrigen Phase aus 70 Teilen vollentsalztem Wasser, 3 Teilen eines Emulgators, der erhältlich ist durch Anlagerung von 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und Verestern des Anlagerungsproduktes mit Schwefelsäure zum Halbester und 1 Teil eines Copolymerisats aus 70 % Acrylamid und 30 % Acrylsäure vom K-Wert 270 sowie 0,2 Teile Natronlauge emulgiert. Hierzu erhitzte man zunächst die wäßrige Phase auf eine Temperatur von 80°C und emulgierte die hydrophobe Phase unter hoher Scherung durch einen Ultraturrax während einer Minute. Sofort nach der Emulgierung wurde die Mischung in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Eigenschaften der so erhaltenen Dispersion sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 6

Nach den Angaben in Beispiel 1 wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die Ölphase folgende Zusammensetzung hatte:

- 5
- (a) 644 Teile Thiaalkanol C,
- (b) 56 Teile eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure (Veresterungsgrad 100 %) sowie
- 10
- (c) 254,8 Teile Glycerintriestern von C₁₆-C₁₈-Fettsäuren.
- 15

Die Wasserphase bestand aus:

- 2560 Teilen vollentsalztem Wasser,
- 12 Teilen eines Polyglycerinesters aus Polyglycerin einer mittleren Molmasse von 200 und Ölsäure im Molverhältnis 1 : 1,7 und
- 20 3,5 Teilen eines Xanthan-Gummi.

Die wäßrige Lösung wurde mit den Komponenten (a), (b) und (c) wie im Beispiel 1 angegeben, bei Drücken von 20 bzw. 40 bar zu einer Öl-in-Wasser-Dispersion verarbeitet.

25

Beispiel 7

Es wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, indem man eine hydrophobe Phase aus

30

- (a) 92 Teilen des Thiaalkanols B,
- (b) 8 Teilen eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure (Veresterungsgrad 100 %),
- 35
- (c) 16 Teilen eines hydrierten Rizinusöls mit Jodzahl < 5 sowie
- 40
- (d) 4 Teilen eines feinteiligen Kaolins Teilchengröße 98 % < 2 µm
- unter starkem Rühren mit einem Ultraturrax bei 85°C vorlegt und
- 45 die erwärmte wäßrige Phase bestehend aus
- 370 Teilen vollentsalztem Wasser sowie

2,5 Teilen einer 40 %igen wäßrigen ammoniakalischen Lösung eines amphiphilen Copolymerisats aus 50 Teilen Acrylsäure und 50 Teilen Styrol (Molmasse 5500, Säurezahl 320 mg KOH/g Polymer) innerhalb von 20 sek eintrug und während 30 sek emulgierte. Die so hergestellte Voremulsion wurde anschließend 2 mal bei 85°C in einer Kolloidmühle mit einer Spalteinstellung von 1 µm homogenisiert und sofort mit Eis auf 25°C abgekühlt, so daß man eine feinteilige Dispersion der Komponenten der hydrophoben Phase in Wasser erhielt (mittlerer Teilchendurchmesser 2,6 µm).

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1

Beispiel	Druck während der Homogenisierung [bar]	Teilchengröße der O/W- Dispersionen [µm]	Viskosität der O/W- Dispersionen [mPas] ²⁾	Lagerstabilität der O/W- Dispersionen bei 30°C/±5°C innerhalb eines Monats	Minimaler Luftgehalt [Vol.-%]	Langzeitwirkung (5 min) [Vol.-%]	Aufrahtmendenz nach Zentrifugentest, 5000 UpM [mm]
1a)	10	3,0	100	Homogen	0,24	0,17	8
1b)	20	3,0	88	"	0,24	0,18	8
1c)	40	2,1	70	"	0,23	0,13	11
2		2,9	20	"	0,26	0,22	5
3		2,2	240	"	0,25	0,18	
4		2,2	250	"	0,22	0,13	
5		4,1	65 611)	"	0,27	0,14	
6a)	20	8,0	97	gering zwei- phasig	0,26	0,09	
6b)	40	8,7	160	"	0,25	0,09	
7)		2,6	130	Homogen	0,25	0,18	
Ver- gleichs- beispiel		4,7	530	aufgerahmt	0,29	0,32	15

1) nach Zugabe von 0,7 Teilen eines bis-sulfonylierten Dodecylidiphenyloxids

2) gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C und 100 UpM

Beispiel 8

Mit Hilfe einer Sonotrode (Ultraschallsonde vom Typ UP 400s der
5 Dr. Hielscher GmbH) wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die Ölphase zu 23,8 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt war und eine mittlere Teilchengröße von 0,2 bis 30 µm hatte.

10 Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

- (a) 3,15 Teile Thiaalkanol B
- (b) 0,22 Teile eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch vollständige Veresterung eines Polyglyceringemisches aus 27 %
15 Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure.

Die Wasserphase bestand aus :

20 10,6 Teilen einer 0,4 %igen Lösung eines hochmolekularen anionischen Polyacrylamids (Molmasse > 1 Mio) und 0,15 Teilen einer 45 %igen wässrigen Lösung des Na-Salzes eines Acrylsäure-Homopolymers mit einer mittleren Molmasse von 2 500.

25 Die Komponenten (a) und (b) wurden zunächst bis auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die 95°C heiße wässrige Phase unter hoher Scherung mit der Sonotrode während 1 Minute und einer Leistung von 20 % emulgiert und in einem Eisbad sofort auf Rempe-
30 sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Beispiel 9

Mit Hilfe eines Ultraturrax (Kolloidmühle) und eines Hochdruck-
35 homogenisators der Fa. APV Gaulin GmbH wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die Ölphase zu 23,8 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt war.

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

40

- (a) 644 Teilen Thiaalkanol B
- (b) 56 Teilen eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch vollständige Veresterung eines Polyglyceringemisches aus 27 %
45 Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure und

(c) 254,8 Teile Glycerintriesters von C₁₆-C₁₈-Fettsäuren

Die Wasserphase bestand aus:

5 2 454 Teilen Wasser, 77,7 Teilen einer 45 %igen wässrigen Lösung des Na-Salzes eines Acrylsäure-homopolymers mit einer mittleren Molmasse von 2 500 und 8,75 Teilen eines hochmolekularen anionischen Polyacrylamids (Molmasse > 1 Mio)

10 Die Komponenten (a) bis (c) wurden zunächst bis auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die 95°C heiße wässrige Phase unter hoher Scherung durch einen Ultraturrax während 2 Minuten emulgiert. Diese Emulsion wird dann bei Drücken von 20, 40 und 60 bar mittels eines Hochdruckhomogenisators der Fa. APV Gaulin
15 GmbH weiteremulgiert und sofort nach der Emulgierung mit einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Eigenschaften der so erhältlichen Dispersionen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Beispiel 10

20

Mit Hilfe einer Ultraschallsonde vom Typ UP 400 s der Dr. Hielscher GmbH wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die Ölphase zu 23,8 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt war und eine mittlere Teilchengröße von 0,6 bis 8 µm hatte.

25

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

(a) 3,15 Teile Thiaalkanol B und

30 (b) 0,22 Teile eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch 100 %ige Veresterung eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure.

35 Die Wasserphase bestand aus:

10,6 Teilen einer 0,4 %igen Lösung eines hochmolekularen anionischen Polyacrylamids (Molmasse > 1 Mio) ,

40 0,15 Teilen einer 35 %igen wässrigen Lösung eines Acrylsäure-Homopolymers mit einer mittleren Molmasse von 100 000. Die Komponenten (a) und (b) wurden zunächst bis auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die 95°C heiße wässrige Phase unter hoher Scherung mit der Sonotrode während 1 Minute und einer Leistung
45 von 20 % einemulgiert und sofort mit einem Eisbad auf RT abge-

kühlt. Die Eigenschaften der so erhältliche Dispersion sind in Tabelle 2 wiedergegeben sind.

Beispiel 11

5

Mit Hilfe einer Ultraschallsonde vom Typ UP 400 s der Dr. Hielscher GmbH wurden 4 Öl-in-Wasser-Dispersionen hergestellt, bei der die Ölphase zu 23,8 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt war.

10

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

(a) 3,15 Teile Thiaalkanol B und

15 (b) 0,22 Teile eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch vollständige Veresterung eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure.

20 Die Wasserphase bestand aus:

10,6 Teilen einer 0,4 %igen Lösung eines hochmolekularen anionischen Polyacrylamids (Molmasse > 1 Mio),

25 0,03 Teilen einer 45 %igen wässrigen Lösung des Na-Salzes eines Acrylsäure-Homopolymers mit einer mittleren Molmasse von 2 500, sowie

0,12 Teilen einer 35 %igen wässrigen Lösung eines Acrylsäure-

30 Homopolymers mit einer mittleren Molmasse von 100 000.

Die Komponenten (a) und (b) wurden zunächst bis auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die 95°C heiße wässrige Phase unter hoher Scherung mit der Sonotrode während ½, 1, 1 ½ und 35 2 Minuten und einer Leistung von 20 % einemulgiert und sofort mit einem Eisbad auf RT abgekühlt. Die Eigenschaften der so erhältlichen Dispersionen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Beispiel 12

40

Mit Hilfe einer Ultraschallsonde vom Typ UP 400 s der Dr. Hielscher GmbH wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die Ölphase zu 23,8 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt war und eine mittlere Teilchengröße von 0,4 bis 45 15 µm hatte.

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

(a) 3,15 Teile Thiaalkanol B und

- 5 (b) 0,22 Teile eines Polyglycerinesters, der durch vollständige Veresterung eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure hergestellt wurde.

10 Die Wasserphase bestand aus :

10,6 Teilen einer 0,4 %igen Lösung eines hochmolekularen anionischen Polyacrylamids (Molmasse > 1 Mio), und 0,15 Teilen einer 40 %igen wässrigen Lösung des Na-Salzes eines Acrylsäure-Homopolymers mit einer des Na-Salzes mittleren Molmasse von 30 000.

Die Komponenten (a) und (b) wurden zunächst bis auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die 95°C heiße wässrige Phase unter hoher Scherung mit der Sonotrode während 1 Minute und einer
20 Leistung von 20 % einemulgiert und sofort mit einem Eisbad auf RT abgekühlt. Die Eigenschaften der so erhältlichen Dispersion sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Beispiel 13

25

Mit Hilfe einer Ultraschallsonde vom Typ UP 400 s der Dr. Hielscher GmbH wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die Ölphase zu 23,8 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt war und eine mittlere Teilchengröße von 0,6 bis 10 µm hatte.

30

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

(a) 3,15 Teile Thiaalkanol B und

- 35 (b) 0,22 Teile eines Polyglycerinesters, der durch vollständiges Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 % Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure hergestellt wurde.

40 Die Wasserphase bestand aus:

10,6 Teilen einer 0,4 %igen Lösung eines hochmolekularen anionischen Polyacrylamids (Molmasse > 1 Mio) und 0,15 Teilen einer
35 35 %igen wässrigen Lösung eines Acrylsäure-Homopolymers mit einer
45 mittleren Molmasse von 250 000.

Die Komponenten (a) und (b) wurden zunächst bis auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die 95°C heiße wässrige Phase unter hoher Scherung mit der Sonotrode während 1 Minute und einer Leistung von 20 % einemulgiert und sofort in einem Eisbad auf RT
5 abgekühlt. Die Eigenschaften der so erhältlichen Dispersion sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Beispiel 14

10 Mit Hilfe einer Ultraschallsonde vom Typ UP 400 s der Dr. Hielscher GmbH wurde eine Öl-in-Wasser-Dispersion hergestellt, bei der die Ölphase zu 23,8 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt war und eine mittlere Teilchengröße von 0,4 bis 10 µm hatte. Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

15

(a) 3,15 Teile Thiaalkanol B

(b) 0,22 Teile eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch vollständiges Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27 %
20 Diglycerin, 44 % Triglycerin, 19 % Tetraglycerin und 10 % höher kondensierten Polyglycerinen mit Behensäure.

Die Wasserphase bestand aus:

25 10,6 Teilen einer 0,4 %igen Lösung eines hochmolekularen anionischen Polyacrylamids (Molmasse > 1 Mio),

0,15 Teilen einer 35 %igen wässrigen Lösung eines Acrylsäure-Homopolymers mit einer mittleren Molmasse von 100 000 sowie

30

0,75 Teilen eines Polyethylenglykols der Molmasse 9 000.

Die Komponenten (a) und (b) wurden zunächst bis auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die 95°C heiße wässrige Phase unter hoher Scherung mit der Sonotrode während 1 Minute und einer
35 Leistung von 20 % Minuten einemulgiert und sofort in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die physikalischen Eigenschaften der so hergestellten Dispersion sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

40

45

Tabelle 2

Beispiel	Dauer in Min/ Intensität in % bzw. Druck in bar bei Homogvers.	Teilchengrößen- verteilung in μm	Lagerstabilität bei Raumtemperatur Innerhalb eines Monats	Minimaler Luftgehalt in [Vol%] Bei 50°C
1	1/20	0,2-30	Homogen	0,26
2 a	20 bar		Homogen	0,39
2 b	40 bar		Homogen	0,27
2 c	60 bar		Homogen	0,24
3	1/20	0,6-8	Homogen	0,24
4 a	0,5/20	0,4-30	Homogen	
4 b	1/20	0,4-10	Homogen	
4 c	1,5/20	0,04-0,5 0,5-8 bimodal	Homogen	
4 d	2/20	0,06-8	Homogen	
5	1/20	0,4-15	Homogen	0,29
6	1/20	0,6-10	Homogen	0,27
7	1,5/20	0,4-10	Homogen	0,25

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel	Langzeitwirkung (5 min) [Vol.-%] bei 50°C	Entschäumende Wirkung in der Schaumrinne in cm ² bei 50°C	Emulgierapparat
1	0,26	210	Ultraschall
2 a	0,25	220	Homogenisator
2 b	0,29	230	Homogenisator
2 c	0,37	230	Homogenisator
3	0,20	250	Ultraschall
4 a		240	Ultraschall
4 b		230	Ultraschall
4 c		230	Ultraschall
4 d		230	Ultraschall
5	0,26	210	Ultraschall
6	0,21	220	Ultraschall
7	0,13	170	Ultraschall

Patentansprüche

1. Entschäumer und/oder Entlüfter auf Basis von Öl-in-Wasser-
5 Dispersionen, die in der dispergierten hydrophoben Phase mindestens eine als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksame Verbindung und gegebenenfalls weitere Bestandteile enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Phase 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole,
10 Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als entschäumend und/oder entlüftend wirksame Verbindungen enthält.
2. Entschäumer und/oder Entlüfter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Phase
15
- (a) 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thia-oxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen und
20
- (b) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Glycerin-
ester von Fettsäuren mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül, C₁₂- bis C₃₀-Alkohole, alkoxylierte Alkohole, Ester aus Zuckeralkoholen mit mindestens 4 OH-Gruppen
25 oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül, Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen Alkoholen, Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C, der Polyglycerin-
30 ester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind, Umsetzungsprodukte von Mono- und Diglyceriden mit Dicarbonsäuren, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse,
35 Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten oberhalb von 200°C, feinteiligen inerte Feststoffe und Mischungen der genannten Verbindungen
40
- enthält.
3. Entschäumer und/oder Entlüfter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Phase
45

- (a) 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Carbonsäureester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen,
- 5 (b1) Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind, und
- 10 (b2) Glycerinester von Fettsäuren mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül, C₁₂- bis C₃₀-Alkohole, alkoxylierte Alkohole, Ester aus Zuckeralkoholen mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül, Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen Alkoholen, Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C, Umsetzungsprodukte von Mono- und Diglyceriden mit Dicarbonsäuren, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure veresterte Umsetzungs-
- 15 produkte von Glycerin mit Dicarbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten oberhalb von 200°C, feinteilige inerte Feststoffe und Mischungen der genannten Verbindungen enthält.
- 20
- 25 4. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische, anionische, amphotere und/oder kationische Emulgatoren als Stabilisator enthalten.
- 30 5. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 3 Gew.-% eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats und/oder eines wasserlöslichen Salzes davon als Stabilisator enthalten.
- 35
6. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Stabilisator B 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Öl-in-Wasser-Dispersionen, mindestens eines
- 40
- Polymerisats von monoethylenisch ungesättigten Säuren mit Molmassen von 1 500 bis 300 000,
 - Pfropfpolymerisats von 5 bis 40 Gew.-Teilen N-Vinylformamid auf 100 Gew.-Teilen eines Polyalkylenglykols mit
 - 45 einer Molmasse von 500 bis 10 000,
 - zwitterionischen Polyalkylenpolyamins,
 - zwitterionischen Polyethylenimins,

- zwitterionischen Polyetherpolyamins oder
- zwitterionischen vernetzten Polyalkylenpolyamins

enthalten.

- 5
7. Entschäumer und/oder Entlüfter nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Stabilisator (B) Homopolymerisate der Acrylsäure, Homopolymerisate der Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure, Copolymerisate aus Methacrylsäure und Maleinsäure, Polyvinylsulfonsäure, Polyacrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze mit Molmassen von 1 500 bis 300 000 enthalten.
- 10
8. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Phase 1 bis 100 Gew.-% eines 3-Thiaalkan-1-ols, 3-Thiaoxid-alkan-1-ols, 3-Thiadioxid-alkan-1-ols, Ester der genannten Verbindungen mit C₁- bis C₃₀-Carbonsäuren oder deren Mischungen enthält.
- 15
9. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Phase 5 bis 75 Gew.-% eines 3-Thia-C₁₆ bis C₃₀-alkan-1-ols, 3-Thiaoxid-C₁₆ bis C₃₀-alkan-1-ols, 3-Thiadioxid-C₁₆-bis C₃₀-alkan-1-ols, Ester der genannten Verbindungen mit C₁- bis C₃₀-Carbonsäuren oder deren Mischungen enthält.
- 20
10. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Phase 5 bis 70 Gew.-% eines 3-Thia-C₁₈- bis C₂₈-alkan-1-ols enthält.
- 25
11. Verwendung von 3-Thiaalkan-1-olen, 3-Thiaoxid-alkan-1-olen, 3-Thiadioxid-alkan-1-olen, Ester der genannten Verbindungen mit C₁- bis C₃₀-Carbonsäuren oder deren Mischungen als entschäumend und/oder entlüftend wirkende Komponente in Entschäumen und/oder Entlüftern auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen.
- 30
12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Öl-Phase 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen mit
- 35
- Polymerisaten monoethylenisch ungesättigter Säuren mit Molmassen von 1 500 bis 300 000,
- 40
- 45

- Pfropfpolymerisaten von 5 bis 40 Gew.-Teilen N-Vinylformamid auf 100 Gew.-Teilen eines Polyalkylenglykols mit einer Molmasse von 500 bis 10 000,
- zwitterionischen Polyalkylenpolyaminen,
- 5 - zwitterionischen Polyethylenimininen,
- zwitterionischen Polyetherpolyamins oder
- zwitterionischen vernetzten Polyalkylenpolyaminen

stabilisiert sind.

10

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stabilisator Homopolymerisate der Acrylsäure, Homopolymerisate der Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure, Copolymerisate aus Methacrylsäure und Maleinsäure, Polyvinylsulfonsäure, Polyacrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze mit Molmassen von 1 500 bis 300 000 einsetzt.

15

- 20 14. Verwendung nach einem der Ansprüche 11-13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entschäumer und/oder Entlüfter bei der Papierherstellung, der Zellstoffkochung, der Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papierstoff und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung zum Entschäumen und/oder Entlüften der wäßrigen Medien einsetzt.

25

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 11-13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entschäumer und/oder Entlüfter bei der Masse- und Oberflächenleimung von Papier einsetzt.

30

16. Verwendung nach einem der Ansprüche 11-13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entschäumer und/oder Entlüfter bei der Papierherstellung in wäßrigen Systemen verwendet, deren Temperatur oberhalb von 40°C liegt.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/00535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 **B01D19/04 D21H21/12 D21H17/09**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 **B01D D21H**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 28 51 832 A (HENKEL KGA) 19 June 1980 (1980-06-19) page 2, line 5 -page 3, line 26	1,8,9,11
A	DE 22 28 217 A (LION FAT & OIL CO.) 14 December 1972 (1972-12-14) page 7, line 8	1,8,9,11
A	WO 91 08034 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT) 13 June 1991 (1991-06-13) claim 1	1,8,9,11
A	EP 0 531 713 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 17 March 1993 (1993-03-17) cited in the application page 5, line 12 - line 29; claims 1,2	1-7
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May 2000

Date of mailing of the international search report

06/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/00535

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 662 172 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 12 July 1995 (1995-07-12) cited in the application	
A	EP 0 732 134 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 18 September 1996 (1996-09-18) cited in the application	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 00/00535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2851832 A	19-06-1980	NONE	
DE 2228217 A	14-12-1972	US 3819718 A	25-06-1974
WO 9108034 A	13-06-1991	DE 3940338 A	13-06-1991
EP 531713 A	17-03-1993	DE 4127719 A	25-02-1993
		AT 122114 T	15-05-1995
		AU 648687 B	28-04-1994
		AU 2124492 A	25-02-1993
		CA 2074054 A	23-02-1993
		DE 59202075 D	08-06-1995
		ES 2071391 T	16-06-1995
		FI 923754 A	23-02-1993
		JP 5263378 A	12-10-1993
		US 5326499 A	05-07-1994
EP 662172 A	12-07-1995	DE 4232415 A	31-03-1994
		AT 135771 T	15-04-1996
		CA 2141576 A	14-04-1994
		DE 59301996 D	25-04-1996
		WO 9408091 A	14-04-1994
		ES 2084512 T	01-05-1996
		FI 951455 A	27-03-1995
		JP 8501834 T	27-02-1996
		US 5700351 A	23-12-1997
EP 732134 A	18-09-1996	DE 19508938 A	19-09-1996
		AU 701130 B	21-01-1999
		AU 4800996 A	26-09-1996
		CA 2171489 A	14-09-1996
		JP 8257305 A	08-10-1996
		US 5744066 A	28-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00535

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D19/04 D21H21/12 D21H17/09

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 B01D D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 28 51 832 A (HENKEL KGA) 19. Juni 1980 (1980-06-19) Seite 2, Zeile 5 -Seite 3, Zeile 26	1,8,9,11
A	DE 22 28 217 A (LION FAT & OIL CO.) 14. Dezember 1972 (1972-12-14) Seite 7, Zeile 8	1,8,9,11
A	WO 91 08034 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT) 13. Juni 1991 (1991-06-13) Anspruch 1	1,8,9,11
A	EP 0 531 713 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 17. März 1993 (1993-03-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 12 - Zeile 29; Ansprüche 1,2	1-7
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Mai 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/06/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hilgenga, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/00535

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 662 172 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 12. Juli 1995 (1995-07-12) in der Anmeldung erwähnt	
A	EP 0 732 134 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 18. September 1996 (1996-09-18) in der Anmeldung erwähnt	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

L. ztionales Aktenzeichen
PCT/EP 00/00535

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2851832 A	19-06-1980	KEINE	
DE 2228217 A	14-12-1972	US 3819718 A	25-06-1974
WO 9108034 A	13-06-1991	DE 3940338 A	13-06-1991
EP 531713 A	17-03-1993	DE 4127719 A	25-02-1993
		AT 122114 T	15-05-1995
		AU 648687 B	28-04-1994
		AU 2124492 A	25-02-1993
		CA 2074054 A	23-02-1993
		DE 59202075 D	08-06-1995
		ES 2071391 T	16-06-1995
		FI 923754 A	23-02-1993
		JP 5263378 A	12-10-1993
		US 5326499 A	05-07-1994
EP 662172 A	12-07-1995	DE 4232415 A	31-03-1994
		AT 135771 T	15-04-1996
		CA 2141576 A	14-04-1994
		DE 59301996 D	25-04-1996
		WO 9408091 A	14-04-1994
		ES 2084512 T	01-05-1996
		FI 951455 A	27-03-1995
		JP 8501834 T	27-02-1996
		US 5700351 A	23-12-1997
EP 732134 A	18-09-1996	DE 19508938 A	19-09-1996
		AU 701130 B	21-01-1999
		AU 4800996 A	26-09-1996
		CA 2171489 A	14-09-1996
		JP 8257305 A	08-10-1996
		US 5744066 A	28-04-1998

Antifoams and/or deaeraters based on oil-in-water dispersions

The present invention relates to antifoams and/or deaeraters
5 based on oil-in-water dispersions, which contain, in the hydrophobic oil phase, at least one compound effective as an antifoam and/or deaerater and, if required, further components.

EP-A-0 149 812 discloses antifoams based on oil-in-water
10 emulsions, which contain from 0.05 to 5% by weight of a high molecular weight, water-soluble homo or copolymer of acrylic acid, methacrylic acid, acrylamide or methacrylamide as a stabilizer. The oil phase of the emulsions contains, for example, as antifoam compounds, a C₁₂-C₂₆-alcohol, distillation residues
15 which are obtained in the preparation of alcohols having a relatively large number of carbon atoms by oxosynthesis or by the Ziegler process and which may furthermore be alkoxyated. Further antifoam substances are, for example, fatty esters of C₁₂-C₂₂-carboxylic acids with a monohydric to trihydric C₁- to
20 C₁₈-alcohol and/or hydrocarbons having a boiling point above 200°C or fatty acids of 12 to 22 carbon atoms. The mean particle diameter of the oil phase of the oil-in-water emulsions is from 0.5 to 15 µm.

25 DE-A-30 01 387 discloses aqueous emulsifier-containing oil-in-water emulsions which contain aliphatic alcohols having a relatively high melting point and hydrocarbons which are liquid at room temperature. The oil phase of the oil-in-water emulsions can, if required, contain further components acting as antifoams,
30 for example nonaromatic hydrocarbons, fatty acids or derivatives thereof having a relatively high melting point, for example fatty esters, bees' wax, carnauba wax, Japan wax and montan wax.

EP-A-0 531 713 discloses antifoams based on oil-in-water
35 emulsions whose oil phase contains an alcohol of at least 12 carbon atoms, fatty esters of alcohols of at least 22 carbon atoms and C₁- to C₃₆-carboxylic acids, or fatty esters of C₁₂- to C₂₂-carboxylic acids with monohydric to trihydric C₁- to C₁₈-alcohols or a hydrocarbon having a boiling point above 200°C
40 or fatty acids of 12 to 22 carbon atoms in combination with polyglyceryl esters, which are obtainable by at least 20% esterification of the polyglycerol mixtures with at least one fatty acid of 12 to 36 carbon atoms. These oil-in-water emulsions, too, are stabilized with the aid of a water-soluble
45 emulsifier.

EP-A-0 662 172 discloses antifoams based on oil-in-water emulsions, which are used as antifoams, for example in paper mills, and are still sufficiently effective even at relatively high temperatures of the water circulations. Such antifoams
5 contain, in the oil phase,

- (a) fatty esters of C_{12} - to C_{22} -carboxylic acids with monohydric to trihydric C_1 - to C_{22} -alcohols,
- 10 (b) polyglyceryl esters which are obtainable by at least 20% esterification of polyglycerols which have at least 2 glycerol units with at least one C_{12} - to C_{36} -fatty acid and
- (c) fatty esters of C_{12} - to C_{22} -carboxylic acids and polyalkylene glycols, the molar mass of the polyalkylene glycols being up to 5000 g/mol. The hydrophobic phase can, if required,
15 contain further components, such as alcohols of at least 12 carbon atoms or hydrocarbons having a melting point above 200°C. These oil-in-water emulsions are likewise stabilized
20 with the aid of an emulsifier.

EP-A-0 696 224 discloses aqueous antifoam dispersions whose dispersed phase contains fatty alcohols having melting points above 40°C and ketones having melting points above 45°C and, if
25 required, natural or synthetic waxes having melting points above 50°C.

EP-A-0 732 134 discloses antifoams and/or deaeraters based on oil-in-water emulsions for aqueous media which have a tendency to
30 foam formation, the oil phase of the emulsions containing

- (a) at least one alcohol of at least 12 carbon atoms, distillation residues which are obtainable in the preparation of alcohols having a relatively large number of carbon atoms
35 by oxosynthesis or by the Ziegler process or mixtures of said compounds and
- (b) at least one ester of a sugar alcohol having at least 4 OH groups or at least 2 OH groups and at least one
40 intramolecular ether bond and of a fatty acid of at least 20 carbon atoms in a molar ratio of 1 to at least 1, the free OH groups of this ether being completely or partially esterified, if required, with C_{12} - to C_{18} -carboxylic acids.
- 45 The hydrophobic phase can, if required, contain further antifoam compounds, such as fatty esters of alcohols of at least 22 carbon atoms and C_1 - to C_{36} -carboxylic acids, polyethylene waxes, natural

waxes, hydrocarbons having a boiling point above 200°C or fatty acids of 12 to 22 carbon atoms.

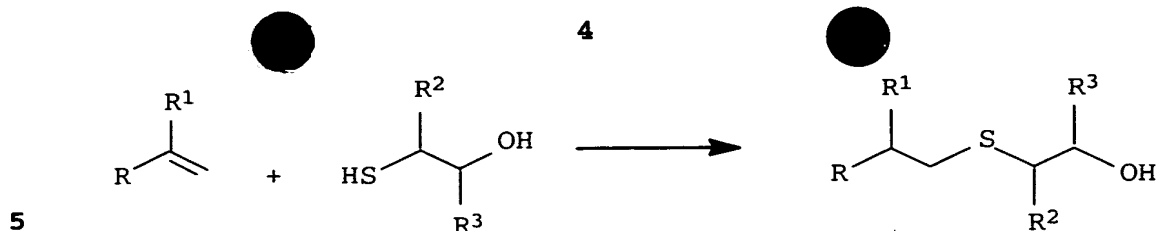
The non-prior-published DE-A-19835968.3 discloses antifoams
5 and/or deaeraters which are based on oil-in-water dispersions and contain, in the hydrophobic oil phase, at least one compound effective as an antifoam and/or deaerater and, if required, further components and which are stabilized with the aid of from 0.01 to 3% by weight, based on the oil phase, of a water-soluble,
10 amphiphilic copolymer having acid groups or of a water-soluble salt thereof. DE-A-19641076 discloses antifoams which are used both as oil antifoams and in the form of an emulsion antifoam in the paper industry. The oil phase of the antifoams contains, as active components, reaction products which are obtainable, for
15 example, by reacting mono- or diglycerides with dicarboxylic acids and/or their methyl and/or ethyl esters.

It was an object of the present invention to provide novel antifoams and/or deaeraters based on oil-in-water dispersions.

20 We have found that this object is achieved, according to the invention, by antifoams and/or deaeraters based on oil-in-water dispersions which contain, in the dispersed hydrophobic phase, at least one compound effective as an antifoam and/or deaerater and,
25 if required, further components, if the oil phase contains 3-thiaalkan-1-ols, 3-thiaoxoalkan-1-ols, 3-thiadioxoalkan-1-ols, esters of said compounds or mixtures thereof as compounds having an antifoam and/or deaerating effect.

30 The present invention furthermore relates to the use of 3-thiaalkan-1-ols, 3-thiaoxoalkan-1-ols, 3-thiadioxoalkan-1-ols, esters of said compounds or mixtures thereof as components having an antifoam and/or deaerating effect in antifoams and/or deaeraters based on oil-in-water dispersions.

35 3-thiaalkan-1-ols are obtained by reacting α -olefins with mercapto alcohols. The addition of the thiol function of the mercapto alcohols is effected in the presence of oxygen or compounds which, under the reaction conditions (e.g. from 80 to
40 120°C), form free radicals such as peroxides, hydroperoxides or azo compounds, such as azobisisobutyronitrile. The addition reaction of the thioether fatty alcohols with α -olefin takes place by a free radical route with anti-Markovnikov orientation, cf. Angew. Chem. 82 (1970), 276-290, according to the following
45 scheme



where

10 R is C₈- to C₃₀-alkyl,

R¹ is H, C₁- to C₅-alkyl, preferably CH₃, or phenyl and

R² and R³ are each H, CH₃, C₂H₅ or phenyl.

15

The reaction products, described in the literature, of α-olefins with mercaptoethanol are used, for example, for the preparation of surfactants (cf. US-A-4 040 781) or in hydraulic liquids (cf. US-A-4 031 023). The corresponding 3-thiaoxoalkan-1-ols are

20

obtained from the 3-thiaalkan-1-ols, for example, by oxidation with hydrogen peroxide, PhICl₂, NaIO₄, tert-BuOCl, potassium permanganate, tungstic acids or per acids (e.g. peracetic acid or perbenzoic acid).

25

3-Thiadioxoalkan-1-ols are likewise obtainable from the 3-thiaalkan-1-ols by oxidation with said oxidizing agents, except that different reaction conditions are employed, for example the concentration of the oxidizing agent and the temperature at which the oxidation is carried out are increased.

30

The corresponding esters are obtained from the 3-thiaalkan-1-ols, the 3-thiaoxoalkan-1-ols and the 3-thiadioxoalkan-1-ols by esterification with acids. For example, it is possible to prepare esters of phosphoric acid, sulfuric acid or carbonic acid as well

35

as esters of organic acids, for example esters of the thia compounds with C₁- to C₃₀-carboxylic acids, phosphonic acids or sulfonic acids. In addition to monocarboxylic acids, di- and polycarboxylic acids, such as adipic acid, tartaric acid and citric acid, are also suitable. Particularly preferred components

40

for the novel antifoams are C₁₆- to C₂₄-carboxylic acids, such as palmitic acid, oleic acid, stearic acid and behenic acid.

45

3-Thiaalkan-1-ols, 3-thiaoxoalkan-1-ols, 3-thiadioxoalkan-1-ols, esters of said compounds or mixtures thereof, either alone or in combination with known compounds effective as antifoams and/or deaerators, can form the hydrophobic phase of antifoams and/or

deaeraters. The hydrophobic phase of novel antifoams and/or deaeraters may contain, for example, the following components:

- 5 (a) 3-thiaalkan-1-ols, 3-thiaoxoalkan-1-ols,
3-thiadioxoalkan-1-ols, esters of said compounds or mixtures thereof and
- 10 (b) at least one compound from the group consisting of the glyceryl esters of fatty acids having at least 10 carbon atoms in the molecule, C₁₂- to C₃₀-alcohols; alkoxyated alcohols, esters of sugar alcohols having at least 4 OH groups or at least 2 OH groups and at least one intramolecular ether bond and of a fatty acid having at least 20 carbon atoms in the molecule, fatty esters of C₁₂- to
- 15 C₂₂-carboxylic acids with monohydric to trihydric alcohols, ketones having melting points above 45°C, the polyglyceryl esters which are obtainable by at least 20% esterification of polyglycerols which have at least 2 glycerol units with at least one C₁₂- to C₃₆-fatty acid, reaction products of mono-
- 20 and diglycerides with dicarboxylic acids, reaction products of glycerol with dicarboxylic acids, which reaction products are esterified with at least one C₁₂- to C₃₆-fatty acid, polyethylene waxes, natural waxes, hydrocarbons having boiling points above 200°C, finely divided inert solids and
- 25 mixtures of said compounds.

Preferred antifoams and/or deaeraters are those whose oil phase contains

- 30 (a) 3-thiaalkan-1-ols, 3-thiaoxoalkan-1-ols,
3-thiadioxoalkan-1-ols, carboxylic esters of said compounds or mixtures thereof,
- 35 (b1) polyglyceryl esters which are obtainable by at least 20% esterification of polyglycerols which have at least 2 glycerol units with at least one C₁₂- to C₃₆-fatty acid and
- 40 (b2) glyceryl esters of fatty acids having at least 10 carbon atoms in the molecule, C₁₂- to C₃₀-alcohols, alkoxyated alcohols, esters of sugar alcohols having at least 4 OH groups or at least 2 OH groups and at least one intramolecular ether bond and of a fatty acid having at least 20 carbon atoms in the molecule, fatty esters of C₁₂- to C₂₂-carboxylic acids with monohydric to trihydric alcohols,
- 45 ketones having melting points above 45°C, reaction products of mono- and diglycerides with dicarboxylic acids, reaction products of glycerol with dicarboxylic acids, which reaction

products are esterified with at least one C₁₂- to C₃₆-fatty acid, polyethylene waxes, natural waxes, hydrocarbons having boiling points above 200°C, finely divided inert solids and mixtures of said compounds.

5

- The hydrophobic phase of the antifoams and/or deaeraters contains, as component (a), for example, from 1 to 100% by weight of a 3-thiaalkan-1-ol, of a 3-thiaoxoalkan-1-ol, of a 3-thiadioxoalkan-1-ol, of an ester of said compounds or of
- 10 mixtures thereof. The hydrophobic phase of the antifoams and/or deaeraters preferably contains from 5 to 75% by weight of a 3-thia-C₁₆- to C₃₀-alkan-1-ol, of a 3-thiaoxo-C₁₆- to C₃₀-alkan-1-ol, of a 3-thiadioxo-C₁₆- to C₃₀-alkan-1-ol or of mixtures thereof. Particularly preferred antifoams and/or
- 15 deaeraters are those whose hydrophobic phase contains from 5 to 85% by weight of a 3-thia-C₁₈- to C₂₈-alkan-1-ol. The compounds of component (b) account for from 25 to 95, preferably from 30 to 95, % by weight of the oil phase. In the case of the preferred antifoams, the amount of component (b1) is from 2 to 20% by
- 20 weight and that of component (b2) is from 13 to 75% by weight.

- The component (b) of the antifoams and/or deaeraters comprises all compounds which are known as antifoams and/or deaeraters. Examples of these are glyceryl esters of fatty acids having at
- 25 least 10 carbon atoms in the molecule. Further suitable compounds are C₁₂- to C₃₀-alcohols, such as myristyl alcohol, cetyl alcohol, stearyl alcohol, palmityl alcohol, tallow fatty alcohol and behenyl alcohol, and synthetic alcohols, for example saturated, straight-chain, unbranched alcohols obtainable by oxidation of
- 30 alkylaluminums by the Ziegler process. Synthetic alcohols are also obtained by oxosynthesis. These are as a rule alcohol mixtures. The alcohols may contain, for example, up to 48 carbon atoms in the molecule. Very effective antifoams contain, for example, mixtures of at least one C₁₂- to C₂₆-alcohol and at least
- 35 one fatty alcohol having 28 to 48 carbon atoms in the molecule, cf. EP-A-0 322 830. Instead of the pure alcohols, distillation residues which are obtainable in the preparation of alcohols having a relatively large number of carbon atoms by oxosynthesis or by the Ziegler process can also be used as antifoam compounds.
- 40 Further compounds which are suitable as antifoams and/or deaeraters are alkoxylated alcohols and alkoxylated distillation residues which are obtained in the preparation of alcohols by oxosynthesis or by the Ziegler process. The alkoxylated compounds are obtainable by reacting the long-chain alcohols or
- 45 distillation residues with ethylene oxide or with propylene oxide or with a mixture of ethylene oxide and propylene oxide. It is possible to subject first ethylene oxide and then propylene oxide

to an addition reaction with the alcohols or the distillation residues, or first propylene oxide and then ethylene oxide. In general, up to 5 moles of ethylene oxide or propylene oxide are added per OH group of the alcohol. Particularly preferred from 5 the group consisting of the alkoxyated compounds are those reaction products which are prepared by subjecting one or two moles of ethylene oxide to an addition reaction with one mole of fatty alcohol or distillation residue.

- 10 The abovementioned fatty alcohols having at least 12 carbon atoms in the molecule are generally used together with other compounds likewise acting as antifoams. Such compounds are, for example, fatty esters of C₁₂- to C₂₂-carboxylic acids with monohydric to trihydric C₁-C₁₈-alcohols. The fatty acids on which these esters 15 are based are, for example, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, arachidic acid and behenic acid. Palmitic acid or stearic acid is preferably used. Monohydric C₁- to C₁₈-alcohols can be used for esterifying said carboxylic acids, e.g. methanol, ethanol, propanol, butanol, hexanol, dodecanol and 20 stearyl alcohol, or dihydric alcohols such as ethylene glycol, or trihydric alcohols, e.g. glycerol. The polyhydric alcohols may be completely or only partially esterified.

- Further compounds having an antifoam and deaerating effect are 25 polyglyceryl esters. Such esters are prepared, for example, by esterifying polyglycerols which contain at least 2 glycerol units with at least one C₁₂- to C₃₆-carboxylic acid. The polyglycerols on which the esters are based are esterified to such an extent that compounds which are virtually insoluble in water form. The 30 polyglycerols are obtained, for example, by condensation of glycerol under alkaline catalysis at relatively high temperatures or by reacting epichlorohydrin with glycerol in the presence of acidic catalysts. The polyglycerols usually contain from at least 2 to about 30, preferably from 2 to 12, glycerol units.
- 35 Commercial polyglycerols contain mixtures of polymeric glycerols, for example mixtures of diglycerol, triglycerol, tetraglycerol, pentaglycerol and hexaglycerol and possibly polyglycerols having a higher degree of concentration. The degree of esterification of the OH groups of the polyglycerols is from at least 20 to 100, 40 preferably from 60 to 100, %. The long-chain fatty acids used for the esterification may be saturated or ethylenically unsaturated. Suitable fatty acids are, for example, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, arachidic acid, behenic acid, oleic acid, hexadecanoic acids, elaidic acid, eicosenoic acids, 45 docosenoic acids, such as erucic acid, or polyunsaturated acids, such as octadecadienoic acids and octadecatrienoic acids, e.g. linoleic acid and linolenic acid, and mixtures of said carboxylic

acids. Polyglyceryl esters suitable as antifoams are described, for example, in EP-A-0 662 172.

Other compounds which are suitable as antifoams and/or deaeraters
5 for aqueous media having a tendency to foam formation and which are used either alone or together with at least one alcohol of at least 12 carbon atoms are esters of a sugar alcohol having at least 4 OH groups or at least 2 OH groups and at least one intramolecular ether bond and of a fatty acid having at least 20
10 carbon atoms in the molecule in a molar ratio of 1 to at least 1, where the free OH groups of these esters may be partially or completely esterified with C₁₂- to C₁₈-carboxylic acids. Esters of tetrityls, pentitols and/or hexitols with fatty acids of at least 22 carbon atoms in a molar ratio of 1 to at least 1.9 are
15 preferably used. Esters of mannitol and/or sorbitol with behenic acid in a molar ratio of 1 to at least 1, preferably 1 to at least 1.9, are particularly preferably employed. In addition to the suitable sugar alcohols sorbitol and mannitol, adonitol, arabitol, xylitol, dulcitol, pentaerythritol, sorbitan and
20 erythritol are useful. Sugar alcohols are understood as meaning the polyhydroxy compounds which are formed from monosaccharides by reduction of the carbonyl function and are not themselves sugars. The anhydro compounds which form from sugar alcohols by intramolecular water elimination may also be used. Particularly
25 effective antifoams and/or deaeraters are obtained if sugar alcohols are esterified with C₂₂- to C₃₀-fatty acids. If the sugar alcohols are only partially esterified with a fatty acid of at least 20 carbon atoms, the unesterified OH groups of the sugar alcohol can be esterified with another carboxylic acid, for
30 example a C₁₂- to C₁₈-carboxylic acid can be used. Esters of this type are described in EP A-0 732 134.

Further compounds suitable as antifoams and/or deaeraters are ketones having melting points above 45°C. They are generally used
35 together with fatty alcohols whose melting points are above 40°C. Such antifoam mixtures are known from EP A-0 696 224, mentioned in connection with the prior art. The reaction products, disclosed in DE-A 196 41 076, of, for example, mono- and/or diglycerides with dicarboxylic acids and reaction products of
40 glycerol with dicarboxylic acids, which reaction products have been esterified with at least one C₁₂- to C₃₆-fatty acid, are also suitable as additives to the hydrophobic phase of the novel antifoams and/or deaeraters.

45 Other compounds which enhance the efficiency of long-chain alcohols as antifoams and are therefore also used in antifoam mixtures are, for example, polyethylene waxes having a molar mass

of at least 2000 and natural waxes, such as bees' wax or carnauba wax.

A further component of antifoam mixtures comprises hydrocarbons
5 having a boiling point above 200°C (determined at atmospheric pressure). Preferably used hydrocarbons are liquid paraffins, for example the commercially available paraffin mixtures which are also referred to as white oil. Paraffins whose melting point is, for example, above 50°C are also suitable.

10

The abovementioned compounds which are effective as antifoams and/or deaeraters are used either alone or as a mixture with one another for the preparation of antifoam and deaerater
15 ratio. The mixing of the compounds and also the emulsification in water are effected at relatively high temperatures. The effective components which form the oil phase of the antifoam mixture are, for example, heated to above 40°C, for example from 70 to 120°C, and are emulsified in water under the action of shearing forces
20 so that oil-in-water emulsions are obtained. Commercial apparatuses are used for this purpose. The particle size of the dispersed hydrophobic phase is, for example, generally from 0.4 to 15 µm and from 0.2 to 40 µm, preferably from 0.5 to 5 µm. The finely divided oil-in-water emulsions thus obtained are
25 stabilized, for example, with water-soluble, amphiphilic copolymers having acid groups or with water-soluble salts thereof. The procedure which may be used here is, for example, to add from 0.01 to 3% by weight, based on the total emulsion, of a water-soluble amphiphilic copolymer having acid groups or of a
30 water-soluble salt thereof to the oil-in-water emulsion directly after the homogenization or to emulsify the compounds acting as antifoams and/or deaeraters in an aqueous solution of a water-soluble, amphiphilic copolymer having acid groups or of a salt thereof. Dispersions having a long shelf life are obtained
35 in this manner after cooling to room temperature. The organic phase dispersed in water accounts for, for example, from 5 to 50, preferably from 10 to 35, % by weight of the oil-in-water dispersions.

40 After cooling to room temperature, the oil phase dispersed in water becomes solid so that dispersions which have a long shelf life are obtained.

The novel oil-in-water dispersions can, if required, contain
45 finely divided, virtually water-insoluble, inert solids having particle sizes of <20 µm, preferably from 0.1 to 10 µm, in an amount of, for example, from 0.1 to 50, preferably from 1 to 35,

% of the weight of the oil phase of the oil-in-water dispersions. Suitable inert solids are, for example, kaolin, chalk, bentonite, talc, barium sulfate, silica, urea/formaldehyde pigments, melamine/formaldehyde pigments and microcrystalline cellulose.

5 The use of such solids in antifoams is disclosed in DE-A-36 01 929.

Antifoam dispersions which contain from 0.01 to 3% by weight of a water-soluble, amphiphilic copolymer having acid groups or of a salt thereof are particularly advantageous.

Further advantageous antifoam dispersions contain, as a stabilizer, from 0.1 to 3% by weight, based on the oil-in-water dispersions, of at least one

15

- polymer of monoethylenically unsaturated acids having molar masses of from 1500 to 300,000,

20

- graft polymer of from 5 to 40 parts by weight of N-vinylformamide per 100 parts by weight of a polyalkylene glycol having a molar mass of from 500 to 10,000,

- zwitterionic polyalkylenepolyamine,

25

- zwitterionic polyethyleneimine,

- zwitterionic polyetherpolyamine or

- zwitterionic crosslinked polyalkylenepolyamine.

30

Antifoams and/or deaerators which contain, as a stabilizer, homopolymers of acrylic acid, homopolymers of methacrylic acid, copolymers of acrylic acid and methacrylic acid, copolymers of acrylic acid and maleic acid, copolymers of methacrylic acid and

35

maleic acid, polyvinylsulfonic acid, polyacrylamido-2-methylpropanesulfonic acid or their alkali metal and ammonium salts having molar masses of from 1500 to 300,000 are preferred.

The invention also relates to the use of

40

- polymers of monoethylenically unsaturated acids having molar masses of from 1500 to 300,000,

45

- graft polymers of from 5 to 40 parts by weight of n-vinylformamide per 100 parts by weight of a polyalkylene glycol having a molar mass of from 500 to 10,000,

- zwitterionic polyalkylenepolyamines,
- zwitterionic polyethyleneimines,
- 5 - zwitterionic polyetherpolyamines or
- zwitterionic crosslinked polyalkylenepolyamines

- as a stabilizer of antifoams and/or deaeraters based on
- 10 oil-in-water emulsions which contain, in the oil phase, 3-thiaalkan-1-ols, 3-thiaoxoalkan-1-ols, 3-thiadioxoalkan-1-ols, esters of said compounds or mixtures thereof as antifoam and/or deaereating compounds.
- 15 However, the antifoam dispersions may also contain conventional nonionic, anionic, amphoteric and/or cationic emulsifiers as sole stabilizers or as coemulsifiers. They are used, for example, in amounts of from 0.01 to 3% by weight for stabilizing oil-in-water dispersions. These are, for example, conventional surfactants
- 20 which are compatible with the other substances of the antifoam dispersion. The surface-active compounds used as the sole emulsifier or as the coemulsifier with an anionic amphiphilic copolymer may also be used as a mixture with one another. For example, mixtures of anionic and nonionic surfactants may be used
- 25 for further stabilization of the antifoam dispersions. The surface-active compounds suitable as coemulsifier are described as a component of antifoam formulations in the publications stated in connection with the prior art. Such coemulsifiers are, for example, sodium or ammonium salts of higher fatty acids,
- 30 alkoxylated alkylphenols, oxyethylated unsaturated oils, such as reaction products of 1 mole of castor oil and from 30 to 40 moles of ethylene oxide, sulfated ethoxylation products of nonylphenol or octylphenol and their sodium or ammonium salts, alkylarylsulfonates, sulfonates of naphthalene and naphthalene
- 35 condensates, sulfosuccinates and adducts of ethylene oxide and/or propylene oxide with fatty alcohols, polyhydric alcohols, amines or carboxylic acids. Particularly effective coemulsifiers are sulfated alkyldiphenyl oxides, in particular bissulfated alkyldiphenyl oxides, such as bissulfated dodecyldiphenyl oxide.
- 40 The preferred antifoam dispersions are prepared, for example, by first melting the components which form the oil phase, then emulsifying them in water, adding a water-soluble, amphiphilic copolymer containing acid groups or a salt thereof or another
- 45 polymeric stabilizer and, if required, at least one of the conventional coemulsifiers described above to the still hot emulsion when the emulsified oil droplets are still liquid, and

cooling the oil-in-water emulsion with formation of an oil-in-water dispersion. However, said stabilizers can also be added to the antifoam dispersion after the cooling of the oil-in-water emulsion if the oil droplets have become solid.

5

A process variant for the preparation of antifoam dispersions having a particularly long shelf life comprises emulsifying the molten oil phase in an aqueous solution of a water-soluble, amphiphilic copolymer containing acid groups, and/or of another polymeric stabilizer, and adding at least one coemulsifier to the hot oil-in-water emulsion after the emulsification or to the antifoam dispersion after cooling to, for example, room temperature. It has been found that antifoam dispersions which also contain at least one coemulsifier in addition to the amphiphilic anionic copolymer or another polymeric stabilizer have even less tendency to thicken or cream than those antifoam dispersions which contain only an amphiphilic anionic copolymer as stabilizer. The formulations containing a coemulsifier are furthermore particularly effective antifoams and/or deaeraters. This applies in particular to those formulations which contain polyalkylene glycols.

If the polymeric stabilizers in the form of the free acid are not sufficiently water-soluble, they are used in the form of water-soluble salts; for example, the corresponding alkali metal, alkaline earth metal and ammonium salts are used. These salts are prepared, for example, by partial or complete neutralization of the free acid group of the amphiphilic copolymers with bases; for example, sodium hydroxide solution, potassium hydroxide solution, magnesium oxide, ammonia or amines, such as triethanolamine, ethanolamine, morpholine, triethylamine or butylamine, are used for the neutralization. Preferably, the acid groups of the amphiphilic copolymer are neutralized with ammonia or sodium hydroxide solution.

35

The amphiphilic copolymers contain units of

- (a) hydrophobic monoethylenically unsaturated monomers and
- (b) monoethylenically unsaturated carboxylic acids, monoethylenically unsaturated sulfonic acids, monoethylenically unsaturated phosphonic acids or mixtures thereof.

Suitable hydrophobic monoethylenically unsaturated monomers are

- (a) for example, styrene, methylstyrene, ethylstyrene, acrylonitrile, methacrylonitrile, C₂- to C₁₈-olefins, esters of monoethylenically unsaturated C₃- to C₅-carboxylic acids and monohydric alcohols, vinyl alkyl ethers, vinyl esters or mixtures thereof. From this group of monomers, isobutene, diisobutene, styrene and acrylic esters, such as ethyl acrylate, isopropyl acrylate, n-butyl acrylate and sec-butyl acrylate, are preferably used.
- 10 The amphiphilic copolymers contain, as hydrophilic monomers,
- (b) preferably acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, maleic anhydride, itaconic acid, vinylsulfonic acid, 2-acrylamidomethylpropanesulfonic acid, acrylamidopropane-3-sulfonic acid, 3-sulfopropyl acrylate, 3-sulfopropyl methacrylate, styrenesulfonic acid, vinylphosphonic acid or mixtures thereof in polymerized form.

If the amphiphilic copolymers are not sufficiently water-soluble in the form of the free acid, they are used in the form of water-soluble salts; for example, the corresponding alkali metal, alkaline earth metal and ammonium salts are used. These salts are prepared, for example, by partial or complete neutralization of the free acid groups of the amphiphilic copolymers with bases; for example, sodium hydroxide solution, potassium hydroxide solution, magnesium oxide, ammonia or amines, such as triethanolamine, ethanolamine, morpholine, triethylamine or butylamine, are used for the neutralization. Preferably, the acid groups of the amphiphilic copolymers are neutralized with ammonia or sodium hydroxide solution. The molar mass of the amphiphilic copolymers is, for example, from 1000 to 100,000, preferably from 1500 to 10,000. The acid numbers of the amphiphilic copolymers are, for example, from 50 to 500, preferably from 150 to 350, mg of KOH/g of polymer.

Particularly preferred antifoams and/or deaeraters are those which have been stabilized with amphiphilic copolymers, the copolymers containing

- (a) from 95 to 45% by weight of isobutene, diisobutene, styrene or mixtures thereof and
- (b) from 5 to 55% by weight of acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, monoesters of maleic acid or mixtures thereof

as polymerized units. Particularly preferably used copolymers are those which contain

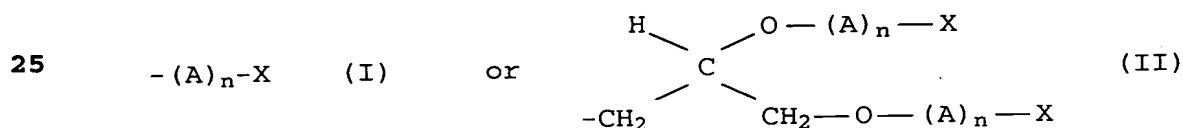
- (a) from 45 to 80% by weight of styrene,
 - 5 (b) from 55 to 20% by weight of acrylic acid and, if required,
 - (c) additionally further monomers
- 10 as polymerized units. The copolymers can, if required, contain units of monoesters of maleic acid as polymerized further monomers (c). Such copolymers are obtainable, for example, by copolymerizing copolymers of styrene, diisobutene or isobutene or mixtures thereof with maleic anhydride in the absence of water
- 15 and reacting the copolymers with alcohols after the polymerization, from 5 to 50 mol% of a monohydric alcohol being used per mole of anhydride groups in the copolymer. Suitable alcohols are, for example, methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol and tert-butanol. However, it
- 20 is also possible to react the anhydride groups of the copolymers with polyhydric alcohols, such as glycol or glycerol. Here, however, the reaction is continued only until only one OH group of the polyhydric alcohol reacts with the anhydride group. If the anhydride groups of the copolymers are not all reacted with
- 25 alcohols, the anhydride groups not reacted with alcohols undergo ring opening as a result of the addition of water.

- Other compounds to be used as a stabilizer are, for example, commercial polymers of monoethylenically unsaturated acids and
- 30 graft polymers of N-vinylformamide on polyalkylene glycols, which are described, for example, in WO-A-96/34903. If required, up to 10% of the vinylformamide units grafted on may be hydrolyzed. The amount of vinylformamide units grafted on is preferably from 20 to 40% by weight, based on polyalkylene glycol. Preferably,
- 35 polyethylene glycols having molar masses of from 2000 to 10,000 are used.

- The zwitterionic polyalkylenepolyamines and zwitterionic polyethyleneimines also suitable as stabilizers are disclosed,
- 40 for example, in EP-B-0112592. Such compounds are obtainable, for example, by first alkoxyating a polyalkylene polyamine or polyethyleneimine, for example with ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide, and then quaternizing the alkoxylation products, for example with methyl bromide or
- 45 dimethyl sulfate, and then sulfating the quaternized, alkoxyated products with chlorosulfonic acid or sulfur trioxide. The molar mass of the zwitterionic polyalkylenepolyamines is, for example,

from 1000 to 9000, preferably from 1500 to 7500. The zwitterionic polyethyleneimines preferably have molar masses of from 2000 to 1700 dalton.

- 5 Zwitterionic polyetherpolyamines suitable as stabilizers are obtainable, for example, by reacting, in a first reaction stage, linear or branched polyetherpolyamines having molar masses of from 100 to 800 and containing 2 to 10 nitrogen atoms and at least two primary or secondary terminal amino groups or the
- 10 reaction products of said polyetherpolyamines with up to one mole of glycidol per NH group of the polyetherpolyamines with at least one C₂- to C₄-alkylene oxide or tetrahydrofuran in an amount such that from 1 to 50 alkylene oxide units undergo addition per NH group in the polyetherpolyamines. In a second process step, the
- 15 alkoxylated polyetherpolyamines are reacted with a compound selected from the group consisting of halosulfonic acids, halophosphoric acids, vinylsulfonic acid, propanesultone, haloacetic acids, acrylic acid, methacrylic acid, vinylphosphoric acid and the alkali metal or ammonium salts of said acids in a
- 20 manner such that at least one terminal tertiary amino group of the alkoxylated polyetherpolyamines contains 2 groups of the formula

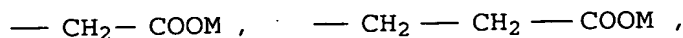
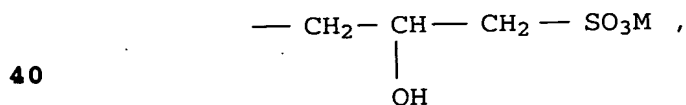


where

- 30 A is an ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide or tetrahydrofuran unit,

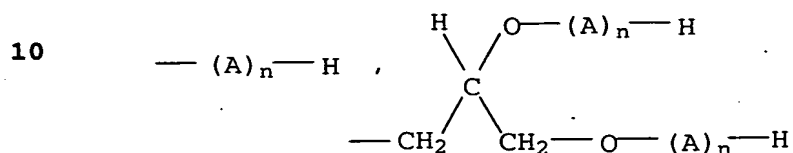
n is from 1 to 50,

- 35 X is $\text{—SO}_3\text{M}$, $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{M}$, $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{M}$,



it being possible, in the formula II, for one substituent X also to be hydrogen, and

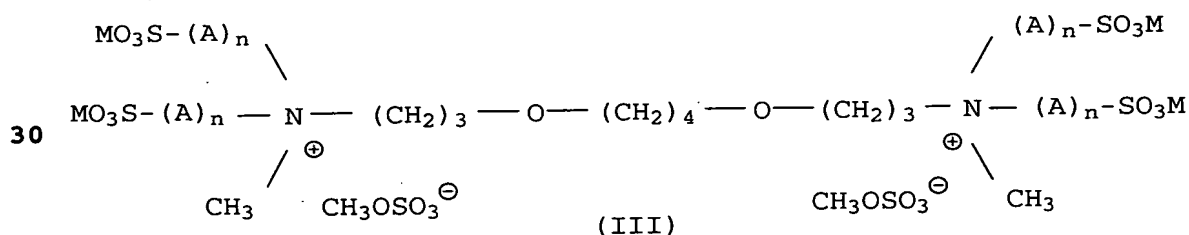
M is hydrogen, an alkali metal or ammonium. At least one terminal
5 tertiary amino group of the alkoxyated polyetherpolyamine can however also contain only one group of the formula I or II and one group of the following structures



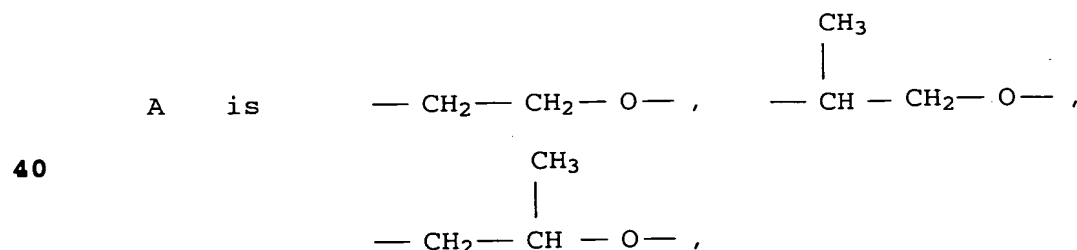
15 C₁- to C₂₂-alkyl or C₇- to C₂₂-aralkyl, where A and n have the same meanings as in the formulae I and II.

In a 3rd process stage, the reaction product obtained in the 2nd process stage is quarternized. The quarternization can however
20 also be achieved by quaternizing the product obtainable in the 1st reaction stage and then carrying out the reaction stated in the 2nd reaction stage.

Of particular industrial interest as stabilizers are zwitterionic
25 polyetherpolyamines of the formulae

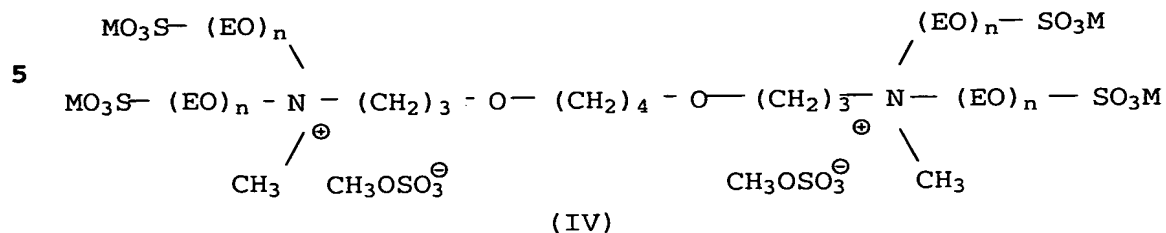


35 where



45 M is H, Na, K or ammonium and
n is 15-25,

and



10

where

EO is $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$

M is H, Na, K or ammonium and

15 n is 15-25.

The molar mass of the zwitterionic polyetherpolyamines is, for example, up to 9000, preferably from 1500 to 7500.

20 Zwitterionic crosslinked polyamines which are also suitable as a stabilizer for oil-in-water dispersions are obtainable, for example, by reacting aliphatic or araliphatic monoamines or polyamines having from 2 to 5 primary, secondary or tertiary nitrogen groups with a crosslinking agent, for example in a ratio

25 of from 20:1 to 1:1, based on molar amounts of amino groups in the amines and molar amounts of reactive groups in the crosslinking agents, with formation of crosslinked polyamines having molar masses of from 150 to 1500, alkoxyating the crosslinked amines, then introducing an anionic group into the

30 resulting product by reacting these compounds, for example with a halosulfonic acid, halophosphoric acid, vinylsulfonic acid, propanesulfonic acid, haloacetic acid, acrylic acid, methacrylic acid, vinylphosphoric acid or the alkali metal or ammonium salts of said compounds containing acid groups, and then quarternizing

35 the products, for example with methyl bromide and dimethyl sulfate, it being possible to effect the quaternization also directly after the alkoxylation of the crosslinked polyamines. Furthermore, the polyetheramines described above may be used as polyamines. For example, suitable stabilizers can be prepared by

40 reacting 4,9-dioxadodecane-1,12-diamine with epichlorohydrin in a molar ratio of 2:1, ethoxylating the reaction product obtainable, for example 20 mol of ethylene oxide undergoing addition per NH group, then quarternizing the reaction product with dimethyl sulfate and sulfating the quarternized product in a further

45 reaction stage by reaction with SO_3 or chlorosulfonic acid.

Suitable stabilizers for the novel antifoams and/or deaerators are preferably homopolymers of acrylic acid, homopolymers of methacrylic acid, copolymers of acrylic acid and methacrylic acid in any desired molar ratio, copolymers of acrylic acid and maleic acid in any desired molar ratio, copolymers of methacrylic acid and maleic acid, polyvinylsulfonic acid, polyacrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, styrenesulfonic acid and the alkali metal and ammonium salts of said polymers having molar masses of, for example, from 1500 to 300,000.

10

The novel antifoams and/or deaerators are very effective in aqueous systems which tend to foam, both at room temperature and at higher temperatures, for example at above 40°C. They have substantially improved long-term effect compared with known antifoams. The aqueous dispersions are preferably used as antifoams and/or deaerators for foam control of aqueous media having to tendency to foam formation, for example in the food industry, in the starch industry and in wastewater treatment plants. Of particular interest, however, is the use of the antifoams and/or deaerators for foam control in pulp cooking, in pulp washing, in the beating of paper stock, in paper making and in the dispersing of pigments for paper making. In these processes, the temperature of the aqueous medium to be defoamed is generally above 40°C, for example from 45 to 75°C. The novel mixtures based on oil-in-water dispersions act both as antifoams and as deaerators. In some cases, the deaerating effect is more pronounced than the antifoam effect. They can be used as antifoams or deaerators. They are also advantageously used in the engine sizing and surface sizing of paper. When these mixtures are used in paper stock suspensions, for example, their deaerating effect is to the forefront. For example, up to 0.5, preferably from 0.002 to 0.3, % by weight of the deaerater are used per 100 parts by weight of paper stock in a foam-forming medium.

35

In the examples which follow, parts and percentages are by weight, unless stated otherwise in the examples.

Examples

40

The tendency of the dispersions to cream was determined using the centrifuge test. For this purpose, the dispersion was poured into a 97 mm long centrifuge tube to a height of 75 mm and centrifuged for 30 minutes at 5000 rpm. The larger the amount of water which had separated off at the bottom, the lower the stability of the

45

dispersion. The height from the bottom of the centrifuge tube to the front of the oil phase was measured.

The deaerating effect was determined with the aid of a Sonica
5 measuring instrument, the antifoam being added to a 0.38%
strength paper stock suspension at 40°C exactly in an amount which
gave a concentration of 5 ppm, based on the oil phase (active
substance), of antifoam. The air content was determined
continuously by means of ultrasound attenuation before the
10 metering of the antifoams and during the first 5 minutes after
metering. The air content initially decreased and increased again
toward the end of the measurement. In each case, the minimum air
content of the paper stock suspension in % by volume is stated in
the table. This method of measurement is described in TAPPI
15 Journal 71 (1988), 65-69.

Said paper stock suspension was used in all examples and
comparative examples. Before the addition of a deaerater, it
contained 1.44% by volume of air. In the table, the air content
20 in % by volume after metering of the deaeraters is stated under
the header minimum air content. The smaller this number, the more
effective is the deaerater.

The long-term effect of the antifoams or deaeraters was
25 determined by comparing the air content of the paper stock
suspension after 5 minutes with the minimum air content
(immediately after the metering of the deaerater). The value
shown in the table for the long-term effect is the difference
between the value for the deaerating effect after 5 minutes and
30 the value which is measured immediately after the metering. The
smaller the value, the better the long-term effect.

The antifoam activity was determined in a foam channel, likewise
at 50°C, a paper stock suspension which was foamed by introduction
35 of air being added to the antifoam. The foam protuberance was
formed two-dimensionally on the vertical wall of the foam channel
and counted in cm². This method is disclosed in the literature,
cf. F. Poschmann, Das Papier 15, 295-301 (1961).

40 The stated particle sizes are mean values which were determined
with the aid of a Coulter LS 230 apparatus using about 0.1%
strength dispersions. The apparatus operates according to the
principle of Fraunhofer diffraction.

Preparation of 3-thiaalkan-1-ols

Thiaalkanol A

In a V2A stainless steel reactor, 402 g (1.3 mol) of a
5 C₂₀-/C₂₄- α -olefin mixture (melting point about 50°C) were heated to
65°C. Thereafter, 101.5 g (1.3 mol) of 2-mercaptoethanol were
added dropwise in the course of 30 minutes and an air stream was
passed continuously over the reaction mixture. The temperature of
the reaction mixture increased to 84°C during the addition of the
10 mercaptoethanol. After the end of the addition of
mercaptoethanol, the reaction mixture was stirred for a further
10 hours at 100°C and unreacted mercaptoethanol was then distilled
off. Residual volatile impurities were then removed with the aid
of steam distillation. 398 g of a colorless wax having a melting
15 point of about 65°C were obtained.

Thiaalkanol B

In a V2A stainless steel reactor equipped with a stirrer, 309 g
(1.0 mol) of a C₂₀-/C₂₄- α -olefin mixture having a melting point of
20 about 50°C were heated to 80°C. 70 g (0.9 mol) of
2-mercaptoethanol were added dropwise to the melt in the course
of 30 minutes and at the same time an air stream was passed over
the reaction mixture. The temperature increased to 84°C. After
addition of the mercaptoethanol, the reaction mixture was stirred
25 for a further 20 hours at 90°C until the mercaptoethanol content
was below 0.3%. Thereafter, the reaction mixture was cooled to
75°C and the volatile fractions were then removed at 75 mbar. 378
g of a colorless wax having a melting point of about 65°C were
obtained.

30

Thiaalkanol C

309 g (1.0 mol) of a C_{20/24} α -olefin mixture (melting point about
50°C) and 70 g (0.9 mol) of mercaptoethanol were metered
35 simultaneously into a V2A stainless steel reactor over a period
of 30 minutes and at the same time an air stream was passed over
the reaction mixture. The temperature increased to 95°C. After
metering was complete, stirring was carried out for 20 hours at
90°C until the mercaptoethanol content had fallen below 0.3% by
40 weight. Thereafter, the reaction mixture was cooled to 75°C and

the volatile fractions were then removed at 75 mbar. 365 g of a colorless wax having a melting point of about 65°C were obtained.

Thiaalkanol D

5

The procedure was as described in the preparation of thiaalkanol B, except that in this case 0.8 mol of 2-mercaptoethanol was used instead of 0.9 mol of 2-mercaptoethanol.

10 Thiaalkanol E

Preparation as described for thiaalkanol B but with the only exception that 0.95 mol of 2-mercaptoethanol was used.

15 Thiaalkanol F

Preparation as for thiaalkanol B, except that 0.85 mol of 2-mercaptoethanol was used.

20 Example 1

An oil-in-water emulsion in which the oil phase accounted for 27.3% by weight of the dispersion and had a mean particle size of from 0.9 to 10 μm was prepared with the aid of an Ultraturrax and 25 of a high-pressure homogenizer from APV Gaulin GmbH.

The hydrophobic phase consisted of the following components:

- (a) 664 parts of the thiaalkanol B,
- 30 (b) 56 parts of a polyglyceryl ester which is obtainable by esterifying a polyglycerol mixture comprising 27% of diglycerol, 44% of triglycerol, 19% of tetraglycerol and 10% of polyglycerols having a higher degree of condensation with 35 behenic acid (degree of esterification 100%) and
- (c) 254.8 parts of glyceryl triesters of C_{16} - to C_{18} -fatty acids.

The aqueous phase consisted of:

40

- 2560 parts of demineralized water,
- 28 parts of a 40% strength aqueous, ammoniacal solution of an amphiphilic copolymer of 50 parts of acrylic acid and 50 parts of styrene, having an acid number of 320 mg of KOH/g of polymer and 45 a molar mass of 5500 and 3.5 parts of a xanthan gum.

The aqueous solution was heated to 95°C.

The abovementioned components (a) to (c) were first heated to 90°C and then emulsified in the aqueous phase heated to 95°C, with
5 great shearing with an Ultraturrax for 2 minutes. The emulsion was divided into 3 parts which were then emulsified at 10, 20 and 40 bar by means of a high-pressure homogenizer and in each case cooled to room temperature in an ice bath immediately after the emulsification. The properties of the dispersions thus obtained
10 are shown in Table 1.

Example 2

As described in Example 1, an oil-in-water dispersion was
15 prepared in which the hydrophobic phase consisted of the following components:

- (a) 92 parts of the thiaalkanol A,
- 20 (b) 8 parts of a polyglyceryl ester which is obtainable by esterifying a polyglycerol mixture comprising 27% of diglycerol, 44% of triglycerol, 19% of tetraglycerol and 10% of polyglycerols having a higher degree of condensation with a C₁₂- to C₂₆-fatty acid mixture (degree of esterification
25 60%) and
- (c) 36.4 parts of glyceryl triesters of C₁₈-fatty acids.

The aqueous phase consisted of 360 parts of water, 5 parts of a
30 27% strength aqueous, ammoniacal solution of an amphiphilic copolymer of 25 parts of acrylic acid and 75 parts of styrene, having a molar mass of 16,000 D and an acid number of 240 mg of KOH/g of polymer.

35 The components (a) to (c) were mixed, first heated to 110°C, then introduced with great shearing by means of an Ultraturrax in the course of 15 seconds into an aqueous solution heated to 80°C, then emulsified for 45 seconds and, immediately after the emulsification, cooled to room temperature by means of an ice
40 bath. The properties of the dispersion are shown in Table 1.

Example 3

According to Example 1, an oil-in-water dispersion was prepared
45 in which the hydrophobic phase consisted of

- (a) 92 parts of the thiaalkanol D,
- (b) 8 parts of a polyglyceryl ester which was prepared by esterifying a polyglycerol mixture comprising 27% of diglycerol, 44% of triglycerol, 19% of tetraglycerol and 10% of polyglycerols having a higher degree of condensation with behenic acid (degree of esterification 100%) and
- (c) 36.4 parts of glyceryl triesters of C₁₆- to C₁₈-fatty acids.
- 10 The aqueous phase consisted of 360 parts of demineralized water, 4 parts of a 40% strength ammoniacal solution of an amphiphilic copolymer of 50 parts of acrylic acid and 50 parts of styrene (molar mass 5500, acid number 320 mg of KOH/g of polymer) and 0.5
- 15 part of a xanthan gum. The abovementioned components (a) to (c) were first heated to 90°C, then introduced with great shearing by means of an Ultraturrax in the course of 15 seconds into the aqueous phase heated to 95°C, then emulsified for 45 seconds and, immediately after the emulsification, cooled to room temperature
- 20 in an ice bath. The properties of the dispersion are shown in Table 1.

Example 4

- 25 With the aid of an Ultraturrax, an oil-in-water dispersion was prepared in which the oil phase accounted for 27.3% of the dispersion and had a mean particle size of from 0.9 to 10 µm. The hydrophobic phase consisted of the following components:
- 30 (a) 92 parts of the thiaalkanol E,
- (b) 8 parts of a polyglyceryl ester which was prepared by esterifying a polyglycerol mixture comprising 27% of diglycerol, 44% of triglycerol, 19% of tetraglycerol and 10% of polyglycerols having a higher degree of condensation with behenic acid (degree of esterification 100%) and
- 35 (c) 36.4 parts of glyceryl esters of C₁₆- to C₁₈-fatty acids.
- 40 The aqueous phase consisted of 360 parts of demineralized water, 4 parts of a 40% strength aqueous ammoniacal solution of an amphiphilic copolymer of 50 parts of acrylic acid and 50 parts of styrene (molar mass 5500, acid number 320 mg of KOH/g of polymer) and 0.5 part of a commercial xanthan gum. The components (a) to
- 45 (c) of the hydrophobic phase were mixed, heated to 90°C, then introduced with great shearing by means of an Ultraturrax in the course of 15 seconds into the aqueous phase heated to 95°C, and

then emulsified for 45 seconds. The oil-in-water emulsion was cooled to room temperature in an ice bath. The properties of the dispersion thus obtained are shown in Table 1.

5 Example 5

According to Example 1, an oil-in-water dispersion was prepared by emulsifying an oil phase comprising

10 (a) 92 parts of the thiaalkanol F,

(b) 8 parts of a polyglyceryl ester which is obtainable by esterifying a polyglycerol mixture comprising 27% of diglycerol, 44% of triglycerol, 19% of tetraglycerol and 10%
15 of polyglycerols having a higher degree of condensation with behenic acid (degree of esterification 100%) and

(c) 36.4 parts of glyceryl triesters of C₁₆- to C₁₈-fatty acids

20 in an aqueous phase. The aqueous phase consisted of 360 parts of demineralized water and 4 parts of a 45% strength aqueous solution of a bissulfonated dodecyldiphenyl oxide (Dowfax 2A1). The components (a) to (c) of the oil phase were mixed, heated to 90°C, then introduced with great shearing by means of an
25 Ultraturrax in the course of 15 seconds into the aqueous phase heated to 95°C, and then emulsified for 45 seconds. Immediately after the emulsification, the mixture was cooled. The properties of the oil-in-water dispersion thus obtained are shown in Table 1.

30

Comparative example

An oil phase comprising the following components was first prepared according to EP-A-0662172:

35

(a) 18 parts of a glyceryl triester of C₁₆- to C₁₈-fatty acids,

(b) 5 parts of a polyglyceryl ester which was prepared by esterifying a polyglycerol mixture comprising 27% of diglycerol, 44% of triglycerol, 19% of tetraglycerol and 10%
40 of polyglycerols having a higher degree of condensation with a C₁₂- to C₂₆-fatty acid mixture (degree of esterification 60%) and

45

- (c) 2 parts of a fatty ester which is obtainable by esterifying a C₁₆- to C₁₈-fatty acid mixture with a block copolymer comprising ethylene oxide and propylene oxide in a molar ratio of 3 : 7, having a molecular weight of 1200 g/mol.

5

The components (a) to (c) were mixed, first heated to 110°C and then emulsified in an aqueous phase comprising 70 parts of demineralized water, 3 parts of an emulsifier which is obtainable by subjecting 25 mol of ethylene oxide to an addition reaction

- 10 with 1 mol of isooctylphenol and esterifying the adduct with sulfuric acid to give the monoester, and 1 part of a copolymer of 70% of acrylamide and 30% of acrylic acid, having a K value of 270, and 0.2 part of sodium hydroxide solution. For this purpose, the aqueous phase was first heated to 80°C and the hydrophobic
- 15 phase was emulsified with great shearing by means of an Ultraturrax in the course of one minute. Immediately after the emulsification, the mixture was cooled to room temperature in an ice bath. The properties of the dispersion thus obtained are shown in Table 1.

20

Example 6

According to Example 1, an oil-in-water dispersion was prepared in which the oil phase had the following composition:

25

- (a) 644 parts of thiaalkanol C,

- (b) 56 parts of a polyglyceryl ester which is obtainable by esterifying a polyglycerol mixture comprising 27% of diglycerol, 44% of triglycerol, 19% of tetraglycerol and 10% of polyglycerols having a higher degree of condensation with behenic acid (degree of esterification 100%) and

30

- (c) 254.8 parts of glyceryl triesters of C₁₆-C₁₈-fatty acids.

35

The aqueous phase consisted of:

- 2560 parts of demineralized water,
12 parts of a polyglyceryl ester of polyglycerol having an
40 average molar mass of 200 and oleic acid in a molar ratio of 1 :
1.7 and
3.5 parts of a xanthan gum.

- The aqueous solution was processed with components (a), (b) and
45 (c) as described in Example 1 at 20 and 40 bar to give an oil-in-water dispersion.

Example 7

An oil-in-water dispersion was prepared by initially taking a hydrophobic phase comprising

5

(a) 92 parts of the thiaalkanol B,

10

(b) 8 parts of a polyglyceryl ester which is obtainable by esterifying a polyglycerol mixture comprising 27% of diglycerol, 44% of triglycerol, 19% of tetraglycerol and 10% of polyglycerols having a higher degree of condensation with behenic acid (degree of esterification 100%),

15

(c) 16 parts of a hydrogenated castor oil having an iodine number of < 5 and

(d) 4 parts of a finely divided kaolin in which 98% of the particles had a size of < 2 μm

20 with vigorous stirring by means of an Ultraturrax at 85°C and introducing the heated aqueous phase consisting of

370 parts of demineralized water and

2.5 parts of a 40% strength aqueous ammoniacal solution of an
25 amphiphilic copolymer of 50 parts of acrylic acid and 50 parts of styrene (molar mass 5500, acid number 320 mg of KOH/g of polymer) in the course of 20 seconds and emulsifying said aqueous phase for 30 seconds. The pre-emulsion thus prepared was then homogenized twice at 85°C in a colloid mill with a gap setting of
30 1 μm and immediately cooled to 25°C by means of ice, so that a finely divided dispersion of the components of the hydrophobic phase in water was obtained (mean particle diameter 2.6 μm).

35

40

45

Table 1

Example	Pressure during the homogenization [bar]	Particle size of the O/W dispersions [μm]	Viscosity of the O/W dispersions [mPas] ²⁾	Shelf life of the O/W dispersions at 30°C/+5°C in the course of one month	Minimum air content [% by volume]	Long-term effect (5 min) [% by volume]	Tendency to cream according to centrifuge test, 5000 rpm [mm]
1a)	10	3.0	100	homogeneous	0.24	0.17	8
1b)	20	3.0	88	"	0.24	0.18	8
1c)	40	2.1	70	"	0.23	0.13	11
2		2.9	20	"	0.26	0.22	5
3		2.2	240	"	0.25	0.18	
4		2.2	250	"	0.22	0.13	
5		4.1	65 61 ¹⁾	"	0.27	0.14	
6a)	20	8.0	97	slight separation into two serial phases	0.26	0.09	
6b)	40	8.7	160	"	0.25	0.09	
7)		2.6	130	homogeneous	0.25	0.18	
Comparative example		4.7	530	creamed	0.29	0.32	15

1) after addition of 0.7 part of a bisulfonated dodecyldiphenyl oxide

2) measured using a Brookfield viscometer at 20°C and 100 rpm

Example 8

An oil-in-water dispersion in which the oil phase comprised 23.8%
5 by weight of the dispersion and had a mean particle size of from
0.2 to 30 μm was prepared with the aid of a Sonotrode (ultrasonic
probe of the UP 400s type from Dr. Hielscher GmbH).

The oil phase consists of the following components:

10

(a) 3.15 parts of thiaalkanol B

15

(b) 0.22 part of a polyglyceryl ester which is obtainable by
complete esterification of a polyglycerol mixture comprising
27% of diglycerol, 44% of triglycerol, 19% of tetraglycerol
and 10% of polyglycerols having a higher degree of
condensation with behenic acid.

The water phase consisted of:

20

10.6 parts of a 0.4% strength solution of a high molecular weight
anionic polyacrylamide (molar mass > 1 million) and 0.15 part of
a 45% strength aqueous solution of the sodium salt of an acrylic
acid homopolymer having an average molar mass of 2500.

25

Components (a) and (b) were first heated to 90°C and then
emulsified in the aqueous phase at 95°C with high shearing with
the Sonotrode for 1 minute and at a power of 20% and immediately
cooled in an ice bath to room temperature. The properties of the

30 dispersion thus obtainable are shown in Table 2.

Example 9

An oil-in-water dispersion in which the oil phase comprised 23.8%
35 of the dispersion was prepared with the aid of an Ultraturrax
(colloid mill) and a high-pressure homogenizer from
APV Gaulin GmbH.

The oil phase consisted of the following components:

40

(a) 644 parts of thiaalkanol B

45

(b) 56 parts of a polyglyceryl ester which is obtainable by
complete esterification of a polyglycerol mixture comprising
27% of diglycerol, 44% of triglycerol, 19% of tetraglycerol

and 10% of polyglycerols having higher degrees of condensation with behenic acid, and

(c) 254.8 parts of glyceryl triesters of C₁₆-C₁₈-fatty acids.

5

The water phase consisted of:

2454 parts of water, 77.7 parts of a 45% strength aqueous solution of the sodium salt of an acrylic acid homopolymer having
10 an average molar mass of 2500 and 8.75 parts of a high molecular weight anionic polyacrylamide (molar mass > 1 million)

Components (a) to (c) were first heated to 90°C and then emulsified in the aqueous phase at 95°C with high shearing by an
15 Ultraturrax for 2 minutes. This emulsion was then further emulsified at 20, 40 and 60 bar by means of a high-pressure homogenizer from APV Gaulin GmbH and cooled with an ice bath to room temperature immediately after the emulsification. The properties of the dispersions thus obtainable are shown in
20 Table 2.

Example 10

An oil-in-water dispersion in which the oil phase comprised 23.8%
25 by weight of the dispersion and had a mean particle size of from 0.6 to 8 µm was prepared with the aid of an ultrasonic probe of the UP 400s type from Dr. Hielscher GmbH.

The oil phase consisted of the following components:

30

(a) 3.15 parts of thiaalkanol B

(b) 0.22 part of a polyglyceryl ester which is obtainable by 100% esterification of a polyglycerol mixture comprising 27% of
35 diglycerol, 44% of triglycerol, 19% of tetraglycerol and 10% of polyglycerols having a higher degree of condensation with behenic acid.

The water phase consisted of:

40

10.6 parts of a 0.4% strength solution of a high molecular weight anionic polyacrylamide (molar mass > 1 million) and 0.15 part of a 35% strength aqueous solution of an acrylic acid homopolymer having an average molar mass of 100,000. Components (a) and (b)
45 were first heated to 90°C and then emulsified in the aqueous phase at 95°C with high shearing with the Sonotrode for 1 minute and at a power of 20% and immediately cooled in an ice bath to room

temperature. The properties of the dispersion thus obtainable are shown in Table 2.

Example 11

5

Oil-in-water dispersions in which the oil phase comprise 23.8% by weight of the dispersion were prepared with the aid of an ultrasonic probe of the UP 400s type from Dr. Hielscher GmbH.

10 The oil phase consists of the following components:

(a) 3.15 parts of thiaalkanol B

15 (b) 0.22 part of a polyglyceryl ester which is obtainable by complete esterification of a polyglycerol mixture comprising 27% of diglycerol, 44% of triglycerol, 19% of tetraglycerol and 10% of polyglycerols having a higher degree of condensation with behenic acid.

20 The water phase consisted of:

10.6 parts of a 0.4% strength solution of a high molecular weight anionic polyacrylamide (molar mass > 1 million),

25 0.03 part of a 45% strength aqueous solution of the sodium salt of an acrylic acid homopolymer having an average molar mass of 2500, and

0.12 part of a 35% strength aqueous solution of an acrylic acid
30 homopolymer having an average molar mass of 100,000.

Components (a) and (b) were first heated to 90°C and then emulsified in the aqueous phase at 95°C with high shearing with the Sonotrode for ½, 1, 1½ and 2 minutes and at a power of 20%
35 and immediately cooled in an ice bath to room temperature. The properties of the dispersion thus obtainable are shown in Table 2.

Example 12

40

An oil-in-water dispersion in which the oil phase comprised 23.8% by weight of the dispersion and had an average particle size of from 0.4 to 15 µm was prepared with the aid of an ultrasonic probe of the UP 400 s type from Dr. Hielscher GmbH.

45

The oil phase consisted of the following components:

(a) 3.15 parts of thiaalkanol B and

(b) 0.22 part of a polyglyceryl ester which was prepared by complete esterification of a polyglycerol mixture comprising
5 27% of diglycerol, 44% of triglycerol, 19% of tetraglycerol and 10% of polyglycerols having higher degrees of condensation with behenic acid.

The water phase consisted of:

10

10.6 parts of a 0.4% strength solution of a high molecular weight anionic polyacrylamide (molar mass > 1 million) and 0.15 part of a 40% strength aqueous solution of the sodium salt of an acrylic acid homopolymer having an average molar mass of 30,000.

15

Components (a) and (b) were first heated to 90°C and then emulsified in the aqueous phase at 95°C with high shearing with the Sonotrode for 1 minute and at a power of 20% and immediately cooled to room temperature with an ice bath. The properties of
20 the dispersion thus obtainable are shown in Table 2.

Example 13

An oil-in-water dispersion in which the oil phase comprised 23.8%
25 by weight of the dispersion and had an average particle size of from 0.6 to 10 μm was prepared with the aid of an ultrasonic probe of the UP 400 s type from Dr. Hielscher GmbH.

The oil phase consisted of the following components:

30

(a) 3.15 parts of thiaalkanol B and

(b) 0.22 part of a polyglyceryl ester which was prepared by complete esterification of a polyglycerol mixture comprising
35 27% of diglycerol, 44% of triglycerol, 19% of tetraglycerol and 10% of polyglycerols having higher degrees of condensation with behenic acid.

The water phase consisted of:

40

10.6 parts of a 0.4% strength solution of a high molecular weight anionic polyacrylamide (molar mass > 1 million) and 0.15 part of a 35% strength aqueous solution of an acrylic acid homopolymer having an average molar mass of 250,000.

45

Components (a) and (b) were first heated to 90°C and then emulsified in the aqueous phase at 95°C with high shearing with the Sonotrode for 1 minute and at a power of 20% and immediately cooled to room temperature in an ice bath. The properties of the dispersion thus obtainable were shown in Table 2.

Example 14

An oil-in-water dispersion in which the oil phase comprised 23.8% by weight of the dispersion and had an average particle size of from 0.4 to 10 µm was prepared with the aid of an ultrasonic probe of the UP 400 s type from Dr. Hielscher GmbH.

The oil phase consisted of the following components:

15

(a) 3,15 parts of thiaalkanol B

(b) 0.22 part of a polyglyceryl ester which is obtainable by complete esterification of a polyglycerol mixture comprising 27% of diglycerol, 44% of triglycerol, 19% of tetraglycerol and 10% of polyglycerols having higher degrees of condensation with behenic acid.

20

The water phase consisted of:

25

10.6 parts of a 0.4% strength solution of a high molecular weight anionic polyacrylamide (molar mass > 1 million),

0.15 part of a 35% strength aqueous solution of an acrylic acid homopolymer having an average molar mass of 100,000 and

30

0.75 part of a polyethylene glycol having a molar mass of 9000.

Components (a) and (b) were first heated to 90°C and then emulsified in the aqueous phase at 95°C with high shearing with the Sonotrode for 1 minute and at a power of 20% and immediately cooled to room temperature in an ice bath. The physical properties of the dispersion thus prepared are shown in Table 2.

40

45

Table 2

Example	Duration in min/intensity in % or pressure in bar during homogenization	Particle size distribution in μm	Stability at room temperature within one month	Minimum air content in [% by volume] at 50°C
1	1/20	0.2-30	homogeneous	0.26
2 a	20 bar		homogeneous	0.39
2 b	40 bar		homogeneous	0.27
2 c	60 bar		homogeneous	0.24
3	1/20	0.6-8	homogeneous	0.24
4 a	0.5/20	0.4-30	homogeneous	
4 b	1/20	0.4-10	homogeneous	
4 c	1.5/20	0.04-0.5 0.5-8 bimodal	homogeneous	
4 d	2/20	0.06-8	homogeneous	
5	1/20	0.4-15	homogeneous	0.29
6	1/20	0.6-10	homogeneous	0.27
7	1.5/20	0.4-10	homogeneous	0.25

Table 2 (continued)

Example	Long-term effect (5 min) in [% by volume] at 50°C	Antifoam activity in the foam channel in cm ² at 50°C	Emulsifying apparatus
1	0.26	210	ultrasonic
2 a	0.25	220	homogenizer
2 b	0.29	230	homogenizer
2 c	0.37	230	homogenizer
3	0.20	250	ultrasonic
4 a		240	ultrasonic
4 b		230	ultrasonic
4 c		230	ultrasonic
4 d		230	ultrasonic
5	0.26	210	ultrasonic
6	0.21	220	ultrasonic
7	0.13	170	ultrasonic

We claim:-

1. An antifoam and/or deaerater based on an oil-in-water
5 dispersion which contains, in the dispersed hydrophobic phase, at least one compound effective as an antifoam and/or deaerater and, if required, further components, wherein the hydrophobic phase contains 3-thiaalkan-1-ols,
3-thiaoxoalkan-1-ols, 3-thiadioxoalkan-1-ols, esters of said
10 compounds or mixtures thereof as compounds having an antifoam and/or deaerating effect.
2. An antifoam and/or deaerater as claimed in claim 1, wherein the hydrophobic phase contains
15 (a) 3-thiaalkan-1-ols, 3-thiaoxoalkan-1-ols, 3-thiadioxoalkan-1-ols, esters of said compounds or mixtures thereof and
(b) at least one compound from the group consisting of the
20 glyceryl esters of fatty acids having at least 10 carbon atoms in the molecule, C₁₂- to C₃₀-alcohols, alkoxylated alcohols, esters of sugar alcohols having at least 4 OH groups or at least 2 OH groups and at least one
25 intramolecular ether bond and of a fatty acid having at least 20 carbon atoms in the molecule, fatty esters of C₁₂- to C₂₂-carboxylic acids with monohydric to trihydric alcohols, ketones having melting points above 45°C, the polyglyceryl esters which are obtainable by at least 20%
30 esterification of polyglyceryl esters which have at least 2 glycerol units with at least one C₁₂- to C₃₆ fatty acid, reaction products of mono- and diglycerides with dicarboxylic acids, reaction products of glycerol with dicarboxylic acids, which reaction products are
35 esterified with at least one C₁₂- to C₃₆-fatty acid, polyethylene waxes, natural waxes, hydrocarbons having boiling points above 200°C, finely divided inert solids and mixtures of said compounds.
- 40 3. An antifoam and/or deaerater as claimed in claim 1 or 2, wherein the hydrophobic phase contains
(a) 3-thiaalkan-1-ols, 3-thiaoxoalkan-1-ols,
3-thiadioxoalkan-1-ols, carboxylic esters of said
45 compounds or mixtures thereof,

(b1) polyglyceryl esters which are obtainable by at least 20% esterification of polyglycerols which have at least 2 glycerol units with at least one C₁₂- to C₃₆-fatty acid and

5

(b2) glyceryl esters of fatty acids having at least 10 carbon atoms in the molecule, C₁₂- to C₃₀-alcohols, alkoxyated alcohols, esters of sugar alcohols having at least 4 OH groups or at least 2 OH groups and at least one intramolecular ether bond and of a fatty acid having at least 20 carbon atoms in the molecule, fatty esters of C₁₂- to C₂₂-carboxylic acids with monohydric to trihydric alcohols, ketones having melting points above 45°C, reaction products of mono- and diglycerides with dicarboxylic acids, reaction products of glycerol with dicarboxylic acids, which reaction products are esterified with at least one C₁₂- to C₃₆-fatty acid, polyethylene waxes, natural waxes, hydrocarbons having boiling points above 200°C, finely divided inert solids and mixtures of said compounds.

10

15

20

4. An antifoam and/or deaerater as claimed in any of claims 1 to 3, which contains nonionic, anionic, amphoteric and/or cationic emulsifiers as stabilizer.

25

5. An antifoam and/or deaerater as claimed in any of claims 1 to 4, which contains from 0.1 to 3% by weight of a water-soluble, amphiphilic copolymer having acid groups and/or of a water-soluble salt thereof as a stabilizer.

30

6. An antifoam and/or deaerater as claimed in any of claims 1 to 4, which contains, as stabilizer B, from 0.1 to 3% by weight, based on the oil-in-water dispersions, of at least one

35

- polymer of monoethylenically unsaturated acids having molar masses of from 1500 to 300,000,
- graft polymer of from 5 to 40 parts by weight of N-vinylformamide per 100 parts by weight of a polyalkylene glycol having a molar mass of from 500 to

40

- 10,000,
- zwitterionic polyalkylene polyamine,
- zwitterionic polyethyleneimine,
- zwitterionic polyetherpolyamine or
- zwitterionic crosslinked polyalkylenepolyamine.

45

7. An antifoam and/or deaerator as claimed in claim 6, which contains, as stabilizer (B), homopolymers of acrylic acid, homopolymers of methacrylic acid, copolymers of acrylic acid and methacrylic acid, copolymers of acrylic acid and maleic acid, copolymers of methacrylic acid and maleic acid, polyvinylsulfonic acid, polyacrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid or their alkali metal and ammonium salts having molar masses of from 1500 to 300,000.
8. An antifoam and/or deaerator as claimed in any of claims 1 to 7, wherein the hydrophobic phase contains from 1 to 100% by weight of a 3-thiaalkan-1-ol, of a 3-thiaoxoalkan-1-ol, of a 3-thiadioxoalkan-1-ol, of esters of said compounds with C₁- to C₃₀-carboxylic acids or of mixtures thereof.
9. An antifoam and/or deaerator as claimed in any of claims 1 to 7, wherein the hydrophobic phase contains from 5 to 75% by weight of a 3-thia-C₁₆ to C₃₀-alkan-1-ol, of a 3-thiaoxo-C₁₆ to C₃₀-alkan-1-ol, of a 3-thiadioxo-C₁₆- to C₃₀-alkan-1-ol, of esters of said compounds with C₁- to C₃₀-carboxylic acids or of mixtures thereof.
10. An antifoam and/or deaerator as claimed in any of claims 1 to 9, wherein the hydrophobic phase contains from 5 to 70% by weight of a 3-thia-C₁₈- to C₂₈-alkan-1-ol.
11. The use of 3-thiaalkan-1-ols, 3-thiaoxoalkan-1-ols, 3-thiadioxoalkan-1-ols, esters of said compounds with C₁- to C₃₀-carboxylic acids or mixtures thereof as components having an antifoam and/or deaerating effect in antifoams and/or deaerators based on oil-in-water dispersions.
12. The use as claimed in claim 11, wherein the 3-thiaalkan-1-ols, 3-thiaoxoalkan-1-ols, 3-thiadioxoalkan-1-ols, esters of said compounds or mixtures thereof contained in the oil phase are stabilized with
- monoethylenically unsaturated acids having molar masses of from 1500 to 300,000,
 - graft polymers of from 5 to 40 parts by weight of N-vinylformamide per 100 parts by weight of a polyalkylene glycol having a molar mass of from 500 to 10,000,
 - zwitterionic polyalkylenepolyamines,
 - zwitterionic polyethyleneimines,
 - zwitterionic polyetherpolyamines or

- zwitterionic crosslinked polyalkylenepolyamines.

13. The use as claimed in claim 12, wherein the stabilizers used are homopolymers of acrylic acid, homopolymers of methacrylic acid, copolymers of acrylic acid and methacrylic acid, copolymers of acrylic acid and maleic acid, copolymers of methacrylic acid and maleic acid, polyvinylsulfonic acid, polyacrylamido-2-methylpropanesulfonic acid or their alkali metal and ammonium salts having molar masses of 1500 to 300,000.
14. The use as claimed in any of claims 11-13, wherein the antifoam and/or deaerater are used for defoaming and/or deaerating the aqueous media in paper making, in pulp cooking, in pulp washing, in the beating of paper stock and in the dispersion of pigments for paper making.
15. The use as claimed in any of claims 11-13, wherein the antifoam and/or deaerater are used in the engine sizing and surface sizing of paper.
16. The use as claimed in any of claims 11-13, wherein the antifoam and/or deaerater are used in paper making, in aqueous systems whose temperature is above 40°C.

We claim:-

1. An antifoam and/or deaerater based on an oil-in-water dispersion which contains, in the dispersed hydrophobic phase, at least one compound effective as an antifoam and/or deaerater and, if required, further components, wherein the hydrophobic phase contains 3-thiaalkan-1-ols, 3-thiaoxoalkan-1-ols, 3-thiadioxoalkan-1-ols, esters of said compounds or mixtures thereof as compounds having an antifoam and/or deaerating effect.
2. An antifoam and/or deaerater as claimed in claim 1, wherein the hydrophobic phase contains
 - (a) 3-thiaalkan-1-ols, 3-thiaoxoalkan-1-ols, 3-thiadioxoalkan-1-ols, esters of said compounds or mixtures thereof and
 - (b) at least one compound from the group consisting of the glyceryl esters of fatty acids having at least 10 carbon atoms in the molecule, C₁₂- to C₃₀-alcohols, alkoxylated alcohols, esters of sugar alcohols having at least 4 OH groups or at least 2 OH groups and at least one intramolecular ether bond and of a fatty acid having at least 20 carbon atoms in the molecule, fatty esters of C₁₂- to C₂₂-carboxylic acids with monohydric to trihydric alcohols, ketones having melting points above 45°C, the polyglyceryl esters which are obtainable by at least 20% esterification of polyglyceryl esters which have at least 2 glycerol units with at least one C₁₂- to C₃₆ fatty acid, reaction products of mono- and diglycerides with dicarboxylic acids, reaction products of glycerol with dicarboxylic acids, which reaction products are esterified with at least one C₁₂- to C₃₆-fatty acid, polyethylene waxes, natural waxes, hydrocarbons having boiling points above 200°C, finely divided inert solids and mixtures of said compounds.
3. An antifoam and/or deaerater as claimed in claim 1, wherein the hydrophobic phase contains
 - (a) 3-thiaalkan-1-ols, 3-thiaoxoalkan-1-ols, 3-thiadioxoalkan-1-ols, carboxylic esters of said compounds or mixtures thereof,

(b1) polyglyceryl esters which are obtainable by at least 20% esterification of polyglycerols which have at least 2 glycerol units with at least one C₁₂- to C₃₆-fatty acid and

5

(b2) glyceryl esters of fatty acids having at least 10 carbon atoms in the molecule, C₁₂- to C₃₀-alcohols, alkoxyated alcohols, esters of sugar alcohols having at least 4 OH groups or at least 2 OH groups and at least one intramolecular ether bond and of a fatty acid having at least 20 carbon atoms in the molecule, fatty esters of C₁₂- to C₂₂-carboxylic acids with monohydric to trihydric alcohols, ketones having melting points above 45°C, reaction products of mono- and diglycerides with dicarboxylic acids, reaction products of glycerol with dicarboxylic acids, which reaction products are esterified with at least one C₁₂- to C₃₆-fatty acid, polyethylene waxes, natural waxes, hydrocarbons having boiling points above 200°C, finely divided inert solids and mixtures of said compounds.

10

15

20

4. An antifoam and/or deaerater as claimed in claim 1, which contains nonionic, anionic, amphoteric and/or cationic emulsifiers as stabilizer.

25

5. An antifoam and/or deaerater as claimed in claim 1, which contains from 0.1 to 3% by weight of a water-soluble, amphiphilic copolymer having acid groups and/or of a water-soluble salt thereof as a stabilizer.

30

6. An antifoam and/or deaerater as claimed in claim 1, which contains, as stabilizer B, from 0.1 to 3% by weight, based on the oil-in-water dispersions, of at least one

35

- polymer of monoethylenically unsaturated acids having molar masses of from 1500 to 300,000,
- graft polymer of from 5 to 40 parts by weight of N-vinylformamide per 100 parts by weight of a polyalkylene glycol having a molar mass of from 500 to 10,000,

40

- zwitterionic polyalkylene polyamine,
- zwitterionic polyethyleneimine,
- zwitterionic polyetherpolyamine or
- zwitterionic crosslinked polyalkylenepolyamine.

45

7. An antifoam and/or deaerator as claimed in claim 1, which contains, as stabilizer (B), homopolymers of acrylic acid, homopolymers of methacrylic acid, copolymers of acrylic acid and methacrylic acid, copolymers of acrylic acid and maleic acid, copolymers of methacrylic acid and maleic acid, polyvinylsulfonic acid, polyacrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid or their alkali metal and ammonium salts having molar masses of from 1500 to 300,000.
8. An antifoam and/or deaerator as claimed in claim 1, wherein the hydrophobic phase contains from 1 to 100% by weight of a 3-thiaalkan-1-ol, of a 3-thiaoxoalkan-1-ol, of a 3-thiadioxoalkan-1-ol, of esters of said compounds with C₁- to C₃₀-carboxylic acids or of mixtures thereof.
9. An antifoam and/or deaerator as claimed in claim 1, wherein the hydrophobic phase contains from 5 to 75% by weight of a 3-thia-C₁₆ to C₃₀-alkan-1-ol, of a 3-thiaoxo-C₁₆ to C₃₀-alkan-1-ol, of a 3-thiadioxo-C₁₆- to C₃₀-alkan-1-ol, of esters of said compounds with C₁- to C₃₀-carboxylic acids or of mixtures thereof.
10. An antifoam and/or deaerator as claimed in claim 1, wherein the hydrophobic phase contains from 5 to 70% by weight of a 3-thia-C₁₈- to C₂₈-alkan-1-ol.

Antifoams and/or deaeraters based on oil-in-water dispersions

Abstract

5

Antifoams and/or deaeraters based on oil-in-water dispersions contain, in the hydrophobic oil phase, 3-thiaalkan-1-ols, 3-thiaoxoalkan-1-ols, 3-thiadioxoalkan-1-ols, esters of said compounds or mixtures thereof as compounds having an antifoam

10

and/or deaerating effect, and 3-thiaalkan-1-ols, 3-thiaoxoalkan-1-ols, 3-thiadioxoalkan-1-ols, esters of said compounds or mixtures thereof are used as antifoams and/or deaeraters.

15

20

25

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.